Elektronenmikroskopische Bilder von Kristallgittern

von

Rudolf Neider
aus Berlin

ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE BILDER VON KRISTALLGITTERN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Rudolf Neider
aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 3.3.1959

" " Promotion: 24. Feb. 1960

Gutachter: Prof. Dr. H. Lassen

Prof. Dr. E. Ruska

Die vorliegende Arbeit wurde im

FRITZ-HABER-INSTITUT DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Abt. Prof. Dr. E. RUSKA

Berlin-Dahlem, Faradayweg 4-6

in den Jahren 1956/57 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. E. RUSKA, der mir die Durchführung dieser Dissertation in seiner Abteilung nicht nur ermöglichte, sondern dem Fortgang der Arbeit immer sein besonderes Interesse entgegenbrachte, danke ich für diese Unterstützung sowie für die damit verbundenen zahlreichen anregenden Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt ferner Fräulein Dr. A. M. D'ANS und Herrn Dr. habil. H. NIEHRS für viele fruchtbare Diskussionen und zahlreiche wertvolle Anregungen.

Der MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT danke ich für die Gewährung eines Stipendiums während dieser Arbeit.

Aus technischen und finanziellen Gründen mußte die Anzahl der im Original vorhandenen Abbildungen bei dem hier vorliegenden Druck eingeschränkt werden. Alle im Textteil mit einem Kreuz (+) versehenen Abbildungen sind im Bildteil, der sich dem Textteil anschließt, nicht aufgenommen.

INHALT

Kapitel		Seite
1	GRUNDLAGEN UND VORAUSSETZUNGEN FÜR DIE SICHTBARMACHUNG VON KRISTALLGITTERSTUKTUREN MIT DEM DURCHSTRAHLUNGSELEKTRONENMIKROSKOP	9
1.1	Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops	9
1.2	Abbildung einer Netzebenenschar eines Kristallgitters nach der ABBEschen Theorie	9
1.3	Der Kontrast bei der Abbildung von Kristallgittern	12
1.4	Kristalleigenschaften und Präparation ..	13
1.5	Die Aufnahmetechnik	13
1.6	Aufgabe der Arbeit	16
2	MEßVERFAHREN FÜR DIE EMPFINDLICHKEIT, DIE GRADATION UND DAS AUFLÖSUNGSVERMÖGEN PHOTOGRAPHISCHER SCHICHTEN BEI ELEKTRONENBESTRAHLUNG	17
2.0	Der photographische Prozeß	17
2.1	Empfindlichkeit und Gradation einer photographischen Schicht	17
2.2	Das Auflösungsvermögen der photographischen Schicht	18
2.3	Meßeinrichtungen	18
2.31	Faraday-Käfig im Elektronenmikroskop.....	18
2.32	Mikrophotometer	19
2.4	Messung der Empfindlichkeit und Gradation	21
2.5	Quantitative Bestimmung des Auflösungsvermögens photographischer Schichten ..	22
2.51	Die Körnigkeit photographischer Schichten	22
2.52	Beeinflussung des Auflösungsvermögens durch die Streuung der Elektronen in der photographischen Schicht?	24

Kapitel		Seite
2.53	Meßverfahren zur Bestimmung der Körnigkeit	27
2.54	Berechnung des Auflösungsvermögens	31
2.6	Durchführung und Ergebnisse der Messungen an einer Reihe von photographischen Schichten	31
2.7	Diskussion der Meßergebnisse	32
2.71	Vergleich verschiedener Photoschichten	32
2.72	Variation des Entwicklers für eine bestimmte Schicht	34
2.73	Auswahl der für die Sichtbarmachung von Kristallgitterstrukturen am besten geeigneten Photoschicht ...	35
3	ELEKTRONENMIKROSKOPIE VON KRISTALLGITTERSTRUKTUREN	37
3.0	Übersicht	37
3.1	Elektronenmikroskopische Technik	37
3.11	Präparationstechnik	37
3.12	Aufnahmetechnik	38
3.13	Vergrößerungsbestimmung und Eichung der Kleinfeldbeugungseinrichtung des Elmiskop I	40
3.2	Elektronenoptische Bilder von Netzebenenscharen	41
3.21	Nickel- und Kupferphthalocyanin	41
3.22	Tremolit	46
3.23	Chrysotil	49
4	BERECHNUNG DER INTENSITÄTSVERTEILUNG DES ELEKTRONENSTROMES IN DER AUSTRITTSFLÄCHE EINES DURCHSTRAHLTEN KRISTALLS ..	52
4.0	Problemstellung	52
4.1	Allgemeine Theorie	52
4.2	Lösung des Problems unter vereinfachenden Annahmen	54
5	DER EINFLUß VON DEFOKUSSIERUNGEN UND OBJEKTVERÄNDERUNGEN AUF DAS ELEKTRONISCHE BILD VON NETZEBENEN	61

Kapitel		Seite
5.0	Einleitung	61
5.1	Aufnahmeserien von stufenweise steigend defokussierten Elektronenbildern von Netzebenen	61
5.2	Durch Elektronenbestrahlung verursachte "Verschmutzung" des Präparats	63
6	AUSBLICK AUF DIE KÜNFTIGEN MÖGLICHKEITEN DER ELEKTRONENMIKROSKOPIE VON KRISTALLGITTERSTRUKTUREN	66
7	ZUSAMMENFASSUNG	67
	LITERATURANGABEN	69
	ABBILDUNGEN	73-86

1 GRUNDLAGEN UND VORAUSSETZUNGEN FÜR DIE SICHTBARMACHUNG VON KRISTALLGITTERSTRUKTUREN MIT DEM DURCHSTRAHLUNGSELEKTRONENMIKROSKOP

1.1 Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops

Mit dem Elektronenmikroskop (EM) Elmiskop I von Siemens u. Halske können Objektdetails mit einem gegenseitigen Abstand von 8 A aufgelöst werden. [1] Aufnahmen mit einer solchen Auflösung wurden von einer Platin-Iridium-Aufdampfschicht gemacht. Auf diesen Bildern sind noch Teilchen mit einem Abstand von 8 A erkennbar. Dieser kleinste bisher mit dem Elmiskop aufgelöste Abstand ist noch ca. 3 mal größer als der theoretische Wert des Auflösungsvermögens von 2,8 A (für 100 KV Strahlspannung). Die Berechnung dieses Wertes nach GLASER [2] geht davon aus, daß die Bilder zweier die Elektronen streuender Objektdetails noch als getrennt angesehen werden können, wenn die Elektronenintensität zwischen den beiden Bildscheibchen auf mindestens 75 % des Maximalbetrages der Intensität innerhalb der Scheibchen abfällt. Bei der Ableitung wird nur die Wellenlänge der Elektronen entsprechend der DE BROGLIEschen Beziehung und der Öffnungsfehler sowie die Apertur des Objektivs berücksichtigt.

1.2 Abbildung einer Netzebenenschar eines Kristallgitters nach der ABBEschen Theorie

Die praktische Auflösungsgrenze von 8 A und das theoretisch mögliche Auflösungsvermögen von 2,8 A sollten die Sichtbarmachung einer einzelnen oder auch mehrerer Netzebenenscharen eines Kristalles ermöglichen, sofern der Abstand der Netzebenen in der Größenordnung von 10 A liegt. Es gibt auch eine ganze Reihe von Kristallen, die Netzebenenscharen mit solchen Abständen haben.

Die Abbildung einer Netzebenenschar ist bis zu einem gewissen Grade mit der lichtoptischen Abbildung eines makroskopischen Gitters, wie sie ausführlich von ABBE diskutiert wurde, zu vergleichen. [x]

---

[x] Bevor die ABBEsche Theorie erläutert wird, sollen hier einige Bemerkungen über den Begriff der Abbildung, wie er in dieser Arbeit benutzt wird, folgen: Unter Abbildung wird die Reproduktion einer in der Objektebene befindlichen Intensitätsverteilung (Elektronen oder Photonen) in der Bildebene verstanden. Diese Reproduktion wird durch ein optisches Gerät (Elektronenmikroskop, Lichtmikroskop, Photoapparat u.a.) erzeugt. Ist die reproduzierte Intensitätsverteilung mit der primären bis auf einen konstanten Faktor (Vergrößerung, Verkleinerung) mathematisch identisch, so handele es sich um eine ideale Abbildung. Eine solche Abbildung ist experimentell nicht zu verwirklichen. Es entsteht ...

ABBE untersuchte die Abbildung eines mit einem parallelen Lichtstrahlenbündel beleuchteten regelmäßigen Gitters mit konstantem Gitterabstand, welches das Licht an den Gitterstäben absorbiert und dazwischen durchläßt (Amplitudengitter). Nach der HUYGENSschen Vorstellung der Lichtausbreitung kann die Beugung des Lichtes an dem Gitter dadurch erklärt werden, daß jeder Punkt der lichtdurchlässigen Zwischenräume als Ausgangspunkt einer neuen Kugelwelle betrachtet wird. Die Abbeugung findet aber nicht gleichmäßig in alle Richtungen statt, sondern die einzelnen Kugelwellen interferieren miteinander, so daß in den verschiedenen Richtungen hinter dem Gitter Minima und Maxima der Lichtausstrahlung entstehen. Wird das Gitter durch ein Objektiv abgebildet, so entstehen in der Brennebene Beugungsmaxima verschiedener Ordnungen. ABBE hat gezeigt, daß die Minimal-Abbildung des Gitters nur dann möglich ist, wenn neben dem Primärstrahl mindestens noch ein Beugungsstrahl bei der Abbildung mitwirkt. Der Aperturwinkel, das ist der halbe Sehwinkel, unter dem vom Objekt aus die wirksame Öffnung des Objektivs (Aperturblende) erblickt wird, muß größer als der Beugungswinkel des ersten Beugungsmaximas sein. Das Bild wird dem Objekt um so ähnlicher, je mehr Beugungsstrahlen bei der Abbildung mitwirken; denn die in der Brennebene isolierten Beugungsstrahlen überlagern sich in der Bildebene und ergeben die dem Abbild des Objekts entsprechende Intensitätsverteilung. (Fouriersynthese)

Fällt ein paralleles Elektronenstrahlbündel auf einen Kristall, dessen Dicke gegenüber der Reichweite der Elektronen im Kristall klein ist, so tritt ein Beugungsstrahl mit dem Beugungswinkel ϑ nur dann auf, wenn die BRAGGsche Reflexionsbedingung

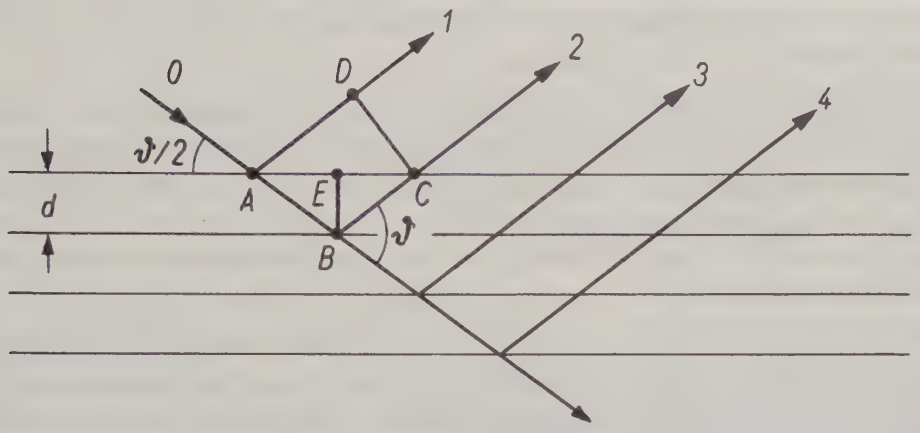
(1) $$2.d.\sin\vartheta/2 = n.\lambda$$

erfüllt ist. Darin bedeutet: d der Netzebenenabstand der beugenden Netzebenenschar, $\vartheta/2$ der Winkel zwischen dieser Netzebenenschar und dem einfallenden Strahl, n eine ganze Zahl und λ die Wellenlänge der Elektronenstrahlen.

Gleichung (1) ergibt sich mit den Bezeichnungen der umseitig stehenden Skizze in folgender Weise:

... nun die Frage, bis zu welchem Grade die Reproduktion vom Original abweichen darf, damit noch von einer Abbildung gesprochen werden kann. Hier soll diese Frage nur für den Fall durch eine konventionelle Festsetzung beantwortet werden, daß die primäre Intensitätsverteilung durch eine Periodizität ausgezeichnet ist. Die Mindestforderung, die dann an die Reproduktion gestellt wird, ist die, daß sie die gleiche Periodizität enthält wie das Original. (Es genügt also bei der Abbildung einer Rechteckverteilung, wenn die Reproduktion eine sinusförmige Verteilung mit der gleichen Periode zeigt.) In diesem Fall wird von einer Minimalabbildung gesprochen.

$$AB + BC - AD = n\lambda$$
$$2\,AB - 2\,AE \cos \vartheta/2 = n\lambda$$
$$2d/\sin \vartheta/2 - 2d \cos \vartheta/2/\mathrm{tg}\, \vartheta/2 = n\lambda$$
$$2d \sin \vartheta/2 = n\lambda$$



Spiegelung eines einfallenden Strahls

an den verschiedenen Netzebenen einer Netzebenenschar

Abb. 1^+ bringt ein Beispiel für das Beugungsdiagramm eines Kristalls (MoO_3). Es wurde mit der Kleinfeldbeugungseinrichtung des Elmiskops I aufgenommen. Aus der Abb. 1^+ geht hervor, daß in diesem Fall die BRAGGsche Reflexionsbedingung für viele Netzebenenscharen gleichzeitig erfüllt ist. Dieses Beugungsdiagramm entsteht genau wie nach der ABBEschen Theorie der mikroskopischen Abbildung mit Licht in der Brennebene des Objektivs des EM. Nach ABBE ist die Abbildung einer Netzebenenschar also nur dann möglich, wenn zumindest der entsprechende Beugungsstrahl erster Ordnung neben dem direkten Strahl bei der Abbildung mitwirken kann und nicht von der in der Nähe der Brennebene gelegenen Aperturblende abgefangen wird. (Bei der Aufnahme von Abb. 1^+ war die Aperturblende nicht im Strahlengang.)

Aus dem Beugungsdiagramm lassen sich die den Beugungsstrahlen entsprechenden Netzebenenabstände leicht berechnen. Aus (1) folgt wegen der Kleinheit des Beugungswinkels ϑ bei Elektronenstrahlen von 80 KV für das Produkt aus dem Abstand r des Beugungsreflexes vom Durchstoßpunkt des Primärstrahls durch die Beugungsbildebene und dem entsprechenden Netzebenenabstand d

(2) $$r.d = \text{const.}$$

Die Konstante muß experimentell durch Beugung an einem Kristall mit bekannten Netzebenenabständen ermittelt werden. (Vergl. S.42) Bei der im Normalfall im Elmiskop I befindlichen Aperturblende von 50/u ϕ gelangen alle die Beugungsstrahlen noch durch die Aper-

turblende, die einem Netzebenenabstand entsprechen, der größer als 4,5 A ist und können so bei der Abbildung mitwirken.

Der Versuch der Abbildung einer Netzebenenschar wird daher immer dann erfolgversprechend sein, wenn diese einen Abstand hat, der in der Größe des bisher erreichten praktischen Auflösungsvermögens liegt, und die BRAGGsche Reflexionsbedingung erfüllt wird.

Es ist wahrscheinlich, daß auch Netzebenenscharen mit einem Abstand, der zwischen dem praktischen und theoretischen Auflösungsvermögen liegt, abgebildet werden können, wenn die BRAGGsche Reflexionsbedingung erfüllt ist. Bei Abständen, die kleiner als 4,5 A sind, müßte eine größere Aperturblende benutzt werden.

1.3 Der Kontrast bei der Abbildung von Kristallgittern

Für die Sichtbarmachung einer oder mehrerer Netzebenenscharen oder auch komplizierterer Kristallgitterstrukturen ist neben dem genügend großen praktischen Auflösungsvermögen des EM für hinreichend kontrastreiche Objekte und der der BRAGGschen Reflexionsbedingung entsprechenden Kristallorientierung der Kontrast, mit dem die Netzebenenschar oder Gitterstruktur abgebildet wird, von entscheidender Bedeutung. Wie NIEHRS [3] gezeigt hat, läßt sich dieser Kontrast nicht auf die bisher immer bei elektronenoptischen Abbildungen diskutierten Ursachen wie Absorption, elastische und unelastische Streuung und Phasenschiebung des Elektronenstrahls zurückführen. Vielmehr ist für den Kontrast bei der Abbildung von Kristallgittern das den Elektronenstrahl modulierende periodische Potential des Kristallgitters verantwortlich.

Den Kontrast, den ein einzelnes Atom bei der elektronenoptischen Abbildung liefert, erklärt z.B. SCHERZER [4] mit dem durch Streuung über den Aperturwinkel hinaus erlittenen Intensitätsverlust und mit der durch den Öffnungsfehler des Objektivs verursachten Phasenschiebung der Elektronenwelle. Er zeigt ferner, daß der Kontrast durch eine schwache Defokussierung noch erheblich verstärkt werden kann.

Nach NIEHRS dagegen tritt bei der Abbildung eines Atoms auch dann schon ein Kontrast auf, wenn keine Streuabsorption und keine Phasenverschiebung stattfindet. Das Potential des Atoms bündelt nämlich die einfallenden Elektronenstrahlen um so stärker je näher sie am Atomkern vorbeiführen und vermag so die Intensität in der Objektebene zu modulieren, so daß z.B. hinter dem Atom die Intensität auf Kosten anderer Bereiche verstärkt wird. So wird bei der Abbildung ein Kontrast ohne Streuabsorption und Phasenschiebung verursacht. Allerdings würde sich dieser Effekt erst bei einem Auflösungsvermögen von ca. 1 A bemerkbar machen. Bei einer Netzebenenschar dagegen, wo in einer Ebene viele Atome oder Moleküle

nebeneinander liegen, treten für einen parallel dazu verlaufenden Elektronenstrahl viel stärkere (und zwar periodische) Potentialschwankungen auf, so daß hier die der Periodizität des Gitters entsprechende Richtungs- und Intensitätsmodulation des Elektronenstrahls stärker wird. Wenn der Abstand der Netzebenenschar im Bereich des Auflösungsvermögens des EM liegt, ist daher eine Abbildung dieser Netzebenen mit relativ starkem Kontrast zu erwarten. Im 4. Kapitel wird die Berechnung der Modulation des Elektronenstrahls durch eine Netzebenenschar für einen stark vereinfachten Fall mit Hilfe der dynamischen Theorie der Elektroneninterferenzen durchgeführt werden.

1.4 Kristalleigenschaften und Präparation

Der Kristall muß für die Abbildung einer seiner Netzebenenscharen, die eine sehr hohe elektronische Vergrößerung verlangt, selbst einige Voraussetzungen erfüllen. Er soll möglichst dünne Plättchen bilden, um für die Elektronenstrahlung genügend durchlässig zu sein. Ferner müssen Netzebenen mit Abständen in der Größenordnung des Auflösungsvermögens vorhanden und nahezu senkrecht zur Plättchenebene orientiert sein.

Damit durch den Elektronenstrahl keine Zerstörung des Kristalls verursacht wird, ist eine weitgehende physikalische und chemische Stabilität des Kristalls gegenüber Erwärmung und Ionisation zu fordern.

Die Präparation soll so erfolgen, daß die mechanische Stabilität des ganzen Präparates gewährleistet ist. Es hat sich nämlich erwiesen, daß es sehr schwierig ist, bei den relativ langen Belichtungszeiten, die elektronenmikroskopische Abbildungen sehr hoher Vergrößerung erfordern, eine genügend ruhige Lage des Präparates zu erreichen.

1.5 Die Aufnahmetechnik

Zur Erzielung der höchstmöglichen Auflösung im Elektronenbild sowie zur Erhaltung dieser Auflösung bei der Aufnahme des elektronischen Bildes durch eine photographische Schicht ist eine optimale Wahl von Intensität und Durchmesser des Bestrahlungsfeldes auf dem Objekt sowie von Vergrößerung, Strahlspannung und Linsenstromeinstellung des Objektivs zu treffen.

Strahlspannung und Linsenstromeinstellung des Objektivs werden konstant gehalten. So wurde bei den vorliegenden Aufnahmen stets eine Strahlspannung von 80 KV benutzt, und die Linsenströme wurden so eingestellt, daß alle Objektanten "scharf" abgebildet wurden (Abbildung in der GAUSSschen Ebene).

Die Wahl von Intensität, Bestrahlungsquerschnitt und Vergrößerung muß sowohl mit Rücksicht auf das Objekt als auch im Hinblick auf die Empfindlichkeit bzw. Belichtungszeit und das Auflösungsvermögen der photographischen Schicht erfolgen.

Auch der Effekt der Verschmutzung, über den in Kapitel 5.2 S. 64 ausführlich berichtet wird, ist von der Intensität und dem Durchmesser des Elektronenstrahls in der Objektebene abhängig. Zur Erreichung einer hohen Auflösung im elektronischen Bild soll die Verschmutzung so gering wie möglich gehalten werden. In Tab. I sind die Forderungen, die bei der Wahl von Intensität, Bestrahlungsquerschnitt und Vergrößerung zu berücksichtigen sind, gegenüber gestellt.

Es treten einander widersprechende Forderungen auf. So liegt es z.B. im Interesse einer geringen Belastung des Objektes, zur Vermeidung von physikalischen und chemischen Änderungen, daß die Intensität und der Strahlungsquerschnitt so klein wie möglich gehalten werden. Um aber möglichst kurze Belichtungszeiten zur Ausschaltung des Einflusses von doch noch auftretenden Bewegungen und Veränderungen des Objektes zu erreichen, wird eine hohe Intensität gefordert.

Das Auflösungsvermögen vieler handelsüblicher Photoschichten liegt für mittlere Kontraste bei 50/u. Damit der kleinste im Elektronenbild aufgelöste Abstand von z.B. 10 A nicht gerade an der Auflösungsgrenze liegt, sondern so weit wie möglich darüber, muß die höchste Vergrößerung (beim Elmiskop I 160 000) gewählt werden. 10 A werden dann auf 160/u vergrößert, so daß die Körnigkeit der Photoschicht nicht mehr so stark in Erscheinung tritt. Die hohe Vergrößerung erfordert aber wieder eine längere Belichtungszeit, die aus den oben angeführten Gründen nachteilig ist.

Die Schwierigkeit, hier eine optimale Wahl zu treffen, wird u.a. durch den großen Intensitätsunterschied des Elektronenstrahls zwischen Objekt- und Bildebene charakterisiert. Bei einer Vergrößerung von 100 000 unterscheidet sich die Intensität in Objekt- und Bildebene um den Faktor 10^{10}. Dabei soll einerseits die Wechselwirkung mit der Objektmaterie so klein sein, daß keine Veränderung auftritt, andererseits soll die Wechselwirkung mit der photographischen Schicht groß genug sein, um diese ausreichend zu schwärzen.

Die in Tabelle I auftretenden, einander widersprechenden Forderungen können durch die geeignete Wahl der photographischen Schicht gemildert werden, weil das Objekt mit seinen Eigenschaften als gegeben angesehen werden muß.

Eine weitere Möglichkeit bestünde in einer Kühlung des Objektes, um eine Belastbarkeit mit höheren Intensitäten zu erreichen.

TABELLE I

	Objekt		Photoschicht	
	wegen größerer Stabilität bei geringerer Temperatur	wegen geringerer Verschmutzung bei höherer Temperatur	wegen ungenügender Empfindlichkeit	wegen ungenügendem Auflösungs-vermögen
Intensität	klein	groß	groß	---
Bestrahlungs-querschnitt	klein	groß	---	---
Vergrößerung	---	---	klein	groß

Anmerkung: Die Tabelle ist in folgender Weise zu lesen: Die Intensität des Elektronenstrahls ist wegen der größeren Stabilität des Objektes bei geringerer Temperatur am Objekt klein zu wählen; die Intensität ist wegen der geringeren Verschmutzung bei höherer Temperatur am Objekt groß zu wählen; usw.

In dieser Arbeit wurde der erstere Weg beschritten und daher zuerst ein Verfahren zur Messung der Empfindlichkeit, Gradation und vor allem des Auflösungsvermögens photographischer Schichten ausgearbeitet.
(2. Kapitel)

1.6 Aufgabe der Arbeit

Bei den verschiedenen, für die Sichtbarmachung von Kristallgitterstrukturen erforderlichen Voraussetzungen und Grundlagen, die im Vorhergehenden diskutiert wurden, treten ernsthafte Schwierigkeiten nur unter den Punkten 1.4 und 1.5 auf. Es war das Ziel dieser Arbeit, diese zu überwinden. Daher kam es vor allem darauf an,

1. geeignete Kristalle zu finden, die die Sichtbarmachung ihrer Gitterstruktur ermöglichen und die Präparation dieser Kristalle passend durchzuführen, und
2. die Aufnahmetechnik einschließlich der Auswahlverfahren von optimalem photographischen Material auszuarbeiten.

2 MEßVERFAHREN FÜR DIE EMPFINDLICHKEIT, DIE GRADATION UND DAS AUFLÖSUNGSVERMÖGEN PHOTOGRAPHISCHER SCHICHTEN BEI ELEKTRONENBESTRAHLUNG

2.0 Der photographische Prozess

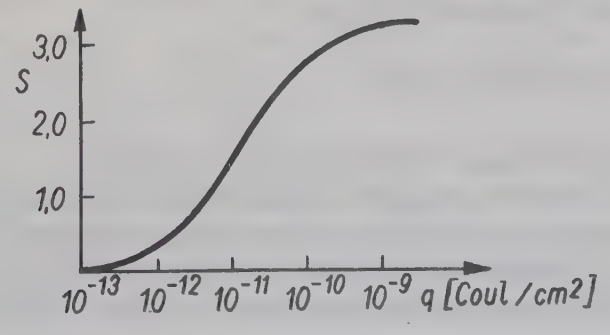
In der Elektronenmikroskopie hat die photographische Schicht die Aufgabe, das in der Bildebene des Mikroskops erzeugte Elektronenbild - also eine bestimmte Elektronendichteverteilung - so zu reproduzieren, daß das neu entstehende Bild eine bleibende Existenz hat. Dies geschieht formal in der Weise, daß die Elektronendichteverteilung auf eine Silberteilchendichteverteilung in der entwickelten photographischen Schicht abgebildet wird.

Der physikalische Vorgang dabei ist folgender: Ein Elektron des Elektronenstrahls dringt in die photographische Emulsion (AgBr-Kristalle in Gelatine) ein und trifft auf einen AgBr-Kristall. Auf dem Wege durch diesen Kristall verliert das Elektron einen Energiebetrag, der, wenn er oberhalb einer bestimmten Grenze liegt, das Korn durch Bildung eines Keimes aus freiem Silber entwicklungsfähig macht. Im Entwicklungsprozeß werden alle mit einem Keim behafteten AgBr-Kristalle zu freiem Silber reduziert. Alle übrigen Kristalle werden beim nachfolgenden Fixierungsprozeß aus der Schicht heraus gelöst. Das Silber kristallisiert beim Entwicklungsvorgang bekanntlich in Form von dünnen Bändern aus, die zu einem Knäuel vereinigt sind.

2.1 Empfindlichkeit und Gradation einer photographischen Schicht

Die Empfindlichkeit einer photographischen Schicht wird durch die Ladungsmenge in Coul/cm^2 bestimmt, die zur Erzielung einer bestimmten Schwärzung notwendig ist.

Die Gradation einer Photoschicht ist gleich dem Anstieg γ der sogenannten Schwärzungskurve im linearen Teil. Die Schwärungskurve (vergl. untenstehendes Diagramm) wird durch Auftragung der Schwärzung $S = \log I_o/I$ (I_o : Auffallende Intensität beim Photometrieren, I: Durchfallende Intensität) über log q (q : Ladungsdichte in Coul/cm^2) erhalten.



Schwärzungskurve für eine photographische Schicht (schematisch)

Die Gradation γ hat einen Einfluß auf die Wiedergabe von Intensitätsunterschieden. Nur für $\gamma = 1$ werden diese exakt wiedergegeben. Für $\gamma > 1$ werden sie verstärkt und für $\gamma < 1$ abgeschwächt. Sobald Elektronenbilder mit nur schwachen Intensitätsunterschieden vorliegen, wie es z.B. bei Aufnahmen mit hoher elektronenoptischer Vergrößerung fast immer der Fall ist, sind photographische Schichten mit einem $\gamma > 1$ erwünscht. So kann die photographische Schicht das elektronische Bild u.U. noch verbessern und wird damit in gewissem Sinne ein Teil des Elektronenmikroskops selbst.

Auf die große Bedeutung der Empfindlichkeit der photographischen Schicht, die diese bei der Aufnahme von hoch vergrößerten Elektronenbildern mit maximaler Auflösung hat, wurde bereits in 1.5 hingewiesen. Es soll hier nur noch bemerkt werden, daß eine Verkürzung der Belichtungszeit (durch hohe Empfindlichkeit der photographischen Materials) zur Verminderung des das Auflösungsvermögen verschlechternden Einflusses einer Objektdrift während der Aufnahme von großem Interesse ist.

Außerdem brauchen die elektrischen und mechanischen Konstanzeigenschaften des EM nicht so hoch gezüchtet zu werden, wenn es genügend empfindliche Photoschichten gibt.

2.2 Das Auflösungsvermögen der photographischen Schicht

Das Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht ist durch den kleinsten Abstand δ gegeben, den zwei Bildscheibchen im Elektronenbild haben dürfen, damit sie von der Photoschicht ebenfalls als zwei Bildscheibchen abgebildet werden und als solche mit dem Auge erkannt werden können. Als quantitatives Maß für die Erkennbarkeit soll dabei, ähnlich wie beim Auflösungsvermögen des EM, folgendes dienen: Wird durch Photometrierung mit einer - gegenüber dem Durchmesser der Bildscheibchen kleinen - Blende die Durchlässigkeitskurve längs einer Geraden durch die Mittelpunkte der Bildscheibchen ermittelt (wegen der verminderten Elektronenintensität an der Stelle der Bildscheibchen im Elektronenbild wird innerhalb der Bilder dieser Scheibchen auf der Photoschicht auch die Schwärzung geringer sein), so darf die durchfallende Intensität im Sattelpunkt zwischen den beiden Maxima nicht mehr als 75 % der Intensität in den Maxima betragen.

2.3 Meßeinrichtungen

2.31 Faraday-Käfig im Elektronenmikroskop

Für die Bestimmung der Empfindlichkeit war es erforderlich, die Ladungsdichte des Elektronenstrahls an der Stelle des Leuchtschirms bzw. der photographischen Schicht im EM messen zu können. Hierfür wurde ein Faraday-Käfig gebaut. (Abb.2) Der Käfig (5) befand sich

durch Teflon isoliert (4, 6) an der Spitze eines runden hohlen Stabes (3), welcher durch eine Bohrung unmittelbar über dem Leuchtschirm (2) im Mikroskoptubus (1) in den Strahl geführt werden konnte. Durch eine runde Öffnung von 5 mm^2 gelangten die Elektronen in den Käfig. Die Ladung wurde über einen in dem Stab verlaufenden Draht (7) nach außen abgeleitet und konnte dann wahlweise über verschiedene Hochohmwiderstände zur Erde abgeleitet werden. Diese Widerstände lagen zwischen $5.10^8\Omega$ und $10^{12}\Omega$. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde meist der Widerstand mit $10^{11}\Omega$ benutzt. (Dies war ein Widerstand von ROSENTHAL, der aus auf einen Porzellanzylinder niedergeschlagener Glanzkohle bestand.) Die Daten der Widerstände wurden von der Firma mit $\pm$ 25 % Genauigkeit angegeben. Vor den Messungen wurden die Widerstände stets angewärmt, um zu verhindern, daß sich auf ihnen ein Feuchtigkeitsfilm niederschlug und die Meßergebnisse verfälschte. Der Spannungsabfall am Widerstand wurde mit einem Schwingkondensatormeßverstärker (FRIESEKE u. HÖPFNER) gemessen, woraus die Ladungsdichte in der Bildebene berechnet werden konnte. Es wurden Ladungsdichten bis zu 10^{-13} Coul/cm^2 gemessen.

2.32 Mikrophotometer

Für die photometrisch durchzuführenden Messungen wurde ein Mikrophotometer gebaut. Es sollte insbesondere folgende drei Aufgaben erfüllen:

a) Messung der durch die Körnigkeit photographischer Schichten bedingten statistischen Schwankungen der Transparenz. Da diese um so größer werden, je kleinere Flächenelemente für die Bestimmung der Transparenz benutzt werden, mußte das Photometer mit Meßblenden von nur einigen μ ϕ arbeiten können.

b) Bestimmung der Schwärzung von Photoschichten (über die Messung der Transparenz), wodurch die Möglichkeit der Aufnahme von Gradationskurven gegeben sein sollte. Bei diesen Messungen kam es darauf an, möglichst große Meßblenden zu verwenden, um die statistischen Transparenzschwankungen so weit wie möglich auszuschalten.

c) Photometrierung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Elektronenbeugungsdiagrammen (insbesondere DEBEYE-SCHERRER-Diagramme). Hierbei war es notwendig, neben einer hohen Auflösung (ca. 100/u) vor allem größere Strecken, und zwar bis zu 10 cm auszumessen. Die letztere Möglichkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgenutzt.

Die gestellten Anforderungen wurden erfüllt, indem ein mit einem gewöhnlichen Lichtmikroskop erzeugtes Bild der Photoschicht mit einer den Anforderungen entsprechend gewählten Blende abgetastet wurde. Dabei gelangte das durch die Blende fallende Licht auf einen Multiplier (RCA 931), dessen Ausgangsstrom mit einem Multiflex-

Galvanometer gemessen oder nach Verstärkung mit einem Tintenschreiber von Siemens registriert werden konnte. Der Multiplier wurde mit Batterien gespeist, und an den 10 Stufen lagen je 90 V.

Das Mikroskop war senkrecht angeordnet (Abb. 3), und die Beleuchtung erfolgte wie bei einem normalen Lichtmikroskop durch ein waagerecht liegendes Kondensorsystem aus zwei Sammellinsen über einen Spiegel. Die Lichtquelle wurde durch eine Osram-Kleinkino- und Tonfilmlampe (12 V, 100 W) gebildet. Diese Lampe wurde durch eine geregelte Wechselspannung von 220 V über einen Transformator gespeist.

Auf dem Okulartubus des Mikroskops war ein Leica-Kamera-Aufsatz befestigt, der an Stelle der Kamera einen Schlitten trug, in dem wahlweise Abtastblenden so eingeschraubt werden konnten, daß sie gerade in der Ebene lagen, in der sonst der Film liegt. Auf dem Schlitten befand sich über der Blende der Multiplier.

Der ganze Schlitten konnte mittels einer Spindel von 1 mm Steigung durch einen Motor mit 2,5 Umdrehungen pro Minute bewegt werden, wobei dann die Abtastblende durch das Bildfeld geführt wurde. Das zu photometrierende Bildfeld konnte durch eine Einblicklupe im Kameraaufsatz betrachtet und so die Scharfstellung kontrolliert werden. Zur Ausphotometrierung von großen Strecken konnte der Objekttisch mit der auf ihm liegenden photographischen Platte oder dem zwischen zwei Glasscheiben befindlichen Film längs einer Schienenführung bewegt werden. Der Transport erfolgte über eine Spindel von 1 mm Steigung bzw. über eine solche von 0,5 mm Steigung entweder durch Drehen eines Rändelrades von Hand aus oder durch einen Motor. Letzterer hatte eine Umdrehungszahl von 1/Min., so daß Geschwindigkeiten von 1 und 0,5 mm/Min. möglich waren. Der Umfang des Rändelrades war in 100 Teilstriche unterteilt, so daß die Tischstellung bis auf 1 /u abgelesen werden konnte.

Die Vergrößerung des Mikroskops konnte durch Einsetzen von geeigneten Objektiven und Okularen frei gewählt werden. Dadurch und durch die Variation des Blendendurchmessers von 70 /u bis 5000 /u war es möglich, effektive Blendendurchmesser bis zu 1 /u zu benutzen; denn das Mikroskop bildete die Blenden um den gleichen Betrag verkleinert auf die Photoschicht ab, um den die photographische Schicht in der Blendenebene vergrößert abgebildet wurde.

Bei den vorliegenden Untersuchungen der Körnigkeit wurde mit einer Vergrößerung von 32 : 1 gearbeitet. Dabei wurde das Objektiv mit einer Apertur von 0,26 so gewählt, daß die Tiefenschärfe annähernd ausreichte, um die gesamte photographische Schicht von ca. 20 /u Dicke abzubilden.

Für die Messung der Schwärzung wurde eine geringere Vergrößerung gewählt.

Die Bewegung bei der Körnigkeitsmessung erfolgte durch die Objekttischverschiebung mit 0,5 mm/Min. Bei der Verschiebung der Blende im Bildfeld machte sich nämlich die nicht ganz gleichmäßige Ausleuchtung des Bildfeldes störend bemerkbar und dabei war auch nur die Photometrierung von 1 mm auf der Schicht möglich. Die Bewegung der Blende im Bildfeld war daher nur für extrem hohe Auflösungen gedacht.

Bei der Photometrierung der Körnigkeit wurde die Geschwindigkeit des Papiervorschubs des Tintenschreibers auf 7200 mm/h eingestellt. Daraus resultierte eine Gesamtvergrößerung 1 : 200 von Photoschicht zu Papier.

Die Prüfung des Photometers auf gleichmäßigen Lauf der Schlittenbewegungen und die Vergrößerungsbestimmung erfolgten durch Photometrierung eines Objektmikrometers mit einem Teilstrichabstand von 10 /u. Es zeigte sich, daß die Ungenauigkeiten, die bei der Vermessung linearer Abstände auftraten, nicht größer als 0,5 % waren. Sie wurden durch Unregelmäßigkeiten der Spindel oder des Motorenlaufs verursacht.

Um immer mit ungefähr der gleichen Lichtintensität bei verschieden geschwärzten Photoschichten arbeiten zu können, war es möglich, unterhalb der Photoplatte Filter in den Strahlengang zu bringen, die aus verschieden stark mit Chrom bedampften Gläsern bestanden. So wurde gewährleistet, daß der Multiplier linear arbeitete.

2.4 Messung der Empfindlichkeit und Gradation

Zur Bestimmung der Gradationskurven wurden die verschiedenen Photoplatten und Filme stufenweise mit wachsenden Ladungsmengen bestrahlt. Wegen der Gültigkeit des BUNSEN-ROSCOEschen Gesetzes wurden dabei, weil dies einfacher war, die Ladungsdichte konstant gehalten und die Expositionszeit variiert. Die Messung der Ladungsdichte erfolgte mit dem in 2.32 beschriebenen Faraday-Käfig.

Die stufenweise Belichtung einer Photoplatte war durch sukzessives Zuschieben des Kassettendeckels im EM möglich. Auf den Platten und Filmen entstand so ein Stufenkeil.

Nach Messung der Transparenz innerhalb der verschiedenen Stufen mit dem Mikrophotometer - wobei mit kleiner Vergrößerung und großer Abtastblende gearbeitet wurde - konnte die Berechnung der Schwärzung der einzelnen Stufen durchgeführt und die Gradationskurven unter Benutzung der gemessenen Ladungsdichten sowie der Expositionszeiten aufgetragen werden.

Den Schwärzungskurven wurden als Maß für die Empfindlichkeit der Photoschichten die für die Schwärzungen S = 0,5, 1,0 und 1,5 notwendigen Ladungsmengen in Coul/cm^2 und dem linearen Teil

die Gradation γ entnommen. Alle diese Werte sind für eine Anzahl von verschiedenen im In- und Ausland gebräuchlichen Photoschichten in Tab. IV (2.6 S. 33) aufgeführt.

2.5 Quantitative Bestimmung des Auflösungsvermögens photographischer Schichten

2.51 Die Körnigkeit photographischer Schichten

Alle photographischen Schichten haben eine körnige Struktur. Sie bestehen im unentwickelten Zustand aus einer statistischen Verteilung von AgBr-Kristallen in Gelatine, die durch starke über die statistischen Anhäufungen hinausgehende Verklumpungen von Kristallen gestört sein kann. Nach der Entwicklung unterliegen die Silberteilchen, deren Größe nur unwesentlich über der der AgBr-Kristalle liegt, einer ebensolchen Verteilung, nur daß die mittlere Teilchendichte der Belichtung entsprechend variiert ist.

Die Körnigkeit photographischer Schichten hat also zwei Ursachen:

a) Die Photoschichten sind nicht homogen sondern aus einzelnen Teilchen aufgebaut, welche eine bestimmte Größenverteilung aufweisen.

b) Die Teilchendichte unterliegt einer Schwankung, die um so größer ist, je kleiner die Elementarbereiche sind, in denen die Dichte gemessen wird.

Die Körnigkeit einer bestimmten photographischen Schicht wird daher größer als die einer anderen Schicht sein, wenn die mittlere Teilchengröße der ersten Schicht größer ist als die der zweiten, und wenn die Dichteschwankungen in gleich großen Elementarbereichen stärker sind.

Ferner tritt die Körnigkeit einer Photoschicht um so stärker hervor, je kleinere Flächenelemente der Schicht betrachtet werden.

Zur Veranschaulichung dieser Überlegungen zeigen die Abb. 4a$^+$, b$^+$ und c$^+$ die mikrophotographischen Aufnahmen von drei verschiedenen Photoschichten, die mit einem Elektronenstrahl von 80 KV und konstanter Elektronendichte aber mit verschiedenen insgesamt aufgefallenen Ladungsmengen bestrahlt worden sind. Die Ladungsmengen wurden so gewählt, daß ungefähr die gleichen Schwärzungen resultierten. Es waren folgende Schichten:

Abb. 4a$^+$: Agfa-Röntgenfilm mit der Ladungsmenge $5,7 \cdot 10^{-12}$ Coul/cm^2 und der Schwärzung S = 1,1.

Abb. 4b$^+$: Kranz-Feinkorn-Platte mit der Ladungsmenge $22,6 \cdot 10^{-12}$Coul/cm^2 und der Schwärzung S = 1,2.

Abb. 4c$^+$: Ilford-Kleinbildfilm mit der Ladungsmenge $623,2 \cdot 10^{-12}$Coul/cm^2 und der Schwärzung S = 1,5.

Die drei Schichten unterscheiden sich nun offensichtlich bezüglich ihrer Empfindlichkeit. Es sind merklich verschiedene Ladungsmengen zur Erzeugung ähnlicher Schwärzungen erforderlich. Ferner zeigen die drei Schichten ganz deutliche Unterschiede ihrer Körnigkeit, die in erster Linie auf die verschiedenen Teilchengrößen zurückzuführen sind. Ob die Verteilungen der Teilchen an sich stärkere oder geringere über die statistische Verteilung hinausgehenden Verklumpungen aufzeigen, kann nicht ohne weiteres entschieden werden.

An Hand der Abbildungen läßt sich die Anzahl von Elektronen ermitteln, die zur Erzeugung eines der im mikrophotographischen Bild erkennbaren Silberteilchen notwendig ist. Diese Silberteilchen müssen nicht unbedingt aus je einem AgBr-Kristall entstanden sein, aber ihre Größe und Verteilung bestimmen den körnigen Charakter der Schicht. Die Anzahl der Ag-Teilchen in einem grösseren Flächenelement wird ausgezählt, was allerdings nur ungenau möglich ist, und mit der entsprechenden auf dieses Flächenelement aufgefallenen Elektronenzahl verglichen. Es ergeben sich folgende Werte:

Agfa -Röntgenfilm: 10 Elektronen pro Ag-Teilchen
Kranz -Feinkorn-Platte: 30 Elektronen pro Ag-Teilchen
Ilford -Kleinbildfilm: 450 Elektronen pro Ag-Teilchen [x)]

Aus den angegebenen Zahlen folgt auf Grund allgemeiner statistischer Gesetze, daß die Dichteschwankungen der Ag-Teilchen viel größer sind als die der Elektronen im gleichen Flächenelement. Damit ist aber gezeigt, daß die Körnigkeit der photographischen Schicht praktisch nicht durch statistische Schwankungen der Elektronendichte des Elektronenstrahls beeinflußt wird.

Ein Beispiel möge die bisher durchgeführten Überlegungen ergänzen und weiterführen:

Die mittlere Zahl der Ag-Teilchen in einem Flächenelement bestimmter Größe sei z.B. 1000. Liegt eine rein statistische Verteilung vor, so ergibt sich daraus eine Schwankung der Teilchenzahl von $\sqrt{1000} = 31,6$. Das entspricht einer Teilchendichteschwankung von 3,16 %. Bei der Kranz-Feinkornplatte würden auf die 1000 Ag-Teilchen ca. 30 000 Elektronen kommen. Deren Dichteschwankung betrüge aber nur 0,58 %. Daraus folgt, daß die photographische Schicht eine viel stärkere Elektronendichteschwankung vortäuscht. Die Ursache hierfür ist die Körnigkeit der Schicht.

---

x) Diese Angaben über die Zahl der Elektronen, die für ein Silberteilchen in der entwickelten Schicht erforderlich sind, scheinen den Werten von FRIESER und KLEIN [5)] zu widersprechen. Diese Autoren geben aufgrund von Berechnungen an, daß ein Elektron je nach der Art der Photoschicht zwischen 4 und 80 AgBr-Kristalle entwickelbar macht. Vorstehend wird aber nur etwas über die im mikrophotographischen Bild sichtbaren Silberkomplexe in einer entwickelten Schicht ausgesagt.

Nun wird auch klar, warum die Körnigkeit das Auflösungsvermögen der photographischen Schicht begrenzt: Eine Elektronendichteverteilung, die bei ihrem Einwirken auf eine Photoschicht eine Silberteilchendichteverteilung erzeugen würde, wie sie schon ohne Elektronenbild d.h. bei über die Bildfläche konstanter Elektronendichte infolge der Körnigkeit der Schicht besteht, kann nicht mehr abgebildet werden. Dieses Elektronenbild würde in der Körnigkeit untergehen.

Es wird im Folgenden also darauf ankommen, ein quantitatives Maß für die Körnigkeit zu gewinnen. Daraus können dann die Forderungen berechnet werden, die an das Elektronenbild zu stellen sind, damit es von der Photoschicht noch abgebildet wird. (Auflösungsvermögen)

Vorher soll aber noch über einige Untersuchungen berichtet werden, die gemacht wurden, um eine Vorstellung über den Einfluß der Streuung der Elektronen in der Photoschicht auf das Auflösungsvermögen zu gewinnen.

2.52 Beeinflussung des Auflösungsvermögens durch die Streuung der Elektronen in der photographischen Schicht ?

Auf eine unbelichtete photographische Platte (Kranz-Feinkorn) wurde eine Blende von 8 /u ∅ direkt aufgelegt, die übrige Fläche der Platte abgedeckt und diese dann mit Elektronenstrahlen verschiedener Energie und Intensität bestrahlt. Zwei Mikroaufnahmen dieser Blendenprojektionen zeigen die Abb. 5a$^+$, b$^+$, die bei der gleichen Strahlspannung aber verschiedenen Intensitäten und Bestrahlungszeiten erzeugt wurden. Für die beiden Aufnahmen gelten folgende Daten:
Abb. 5a$^+$: Ladungsmenge: $9{,}3 \cdot 10^{-10}$ Coul/cm^2; S $\geqslant$ 2,5.
Abb. 5b$^+$: Ladungsmenge: $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ Coul/cm^2; S $\geqslant$ 3,5.

Eine Verbreiterung des Projektionsbildes der Blende mit wachsender aufgefallener Ladungsmenge ist deutlich erkennbar.

In Tab. II sind die Durchmesser von weiteren Blendenprojektionen bei den gleichen beiden Ladungsdichten aber verschiedenen Strahlspannungen angegeben. Die Durchmesser wurden durch eine Photometrierung mit dem unter 2.32 beschriebenen Mikrophotometer gewonnen. Der Durchmesser der Photometerblende von 150 /u betrug bei der hier benutzten Vergrößerung von 45 : 1 rd. 3 /u auf der Platte. Als Durchmesser des Projektionsbildes wurde die Halbwertbreite der - GAUSSkurven ähnlichen - Photometerkurven (Transparenzkurven) angegeben.

TABELLE II

Halbwertbreiten der elektronischen Projektion einer Blende von 8 /u ϕ
(in /u)

Coul/cm^2	S	40 KV	60 KV	80 KV	100 KV
$9,3 \cdot 10^{-10}$	$\geqslant 2,5$	19,3	22,6	33,1	17,2
$1,5 \cdot 10^{-8}$	$\geqslant 3,5$	34,7	63,4	80,0	81,0

Neben der schon aus Abb. 5a $^+$, b $^+$ ersichtlichen Verbreitung der Projektionsbilder mit wachsender aufgefallener Ladungsmenge, die hier für die anderen Energien bestätigt wird, zeigt sich ein Gang mit der Energie in der Weise, daß der Durchmesser mit wachsender Energie bis 80 KV zunimmt und dann abfällt bzw. gleich bleibt. Daraus kann geschlossen werden, daß die Streuung der Elektronen in der Schicht zu dieser Verbreitung beiträgt. Der Gang des Durchmessers des Projektionsbildes mit der Energie kann durch die Reichweite der Elektronen in der photographischen Schicht erklärt werden. Die Reichweite von Elektronenstrahlen beträgt nach ZAJAC und ROSS [6] in einer photographischen Emulsion bei 60 KV ca. 20 /u. Sie ist dann also gleich der Emulsionsdicke, wie durch Messungen mit dem Lichtmikroskop festgestellt werden konnte. (Für Kranz -Feinkorn).

Bei Licht tritt auch eine Streuung in der photographischen Schicht auf (Diffusionslichthof). Der Effekt ist aber mit dem von Elektronen nicht unmittelbar vergleichbar.

Die Verbreiterung des Projektionsbildes mit wachsender aufgefallener Ladungsmenge kann durch den nicht linearen Verlauf der Gradationskurve erklärt werden:

Die bei der geringeren Ladungsmenge erfolgte Schwärzung in dem Teil des Projektionsbildes, in dem der Elektronenstrahl auf die Photoschicht trifft (Auftreffgebiet), liegt schon in dem sich der Sättigung zuneigenden Teil der Gradationskurve. In dem Teil des Projektionsbildes, der von der Projektionsblende abgedeckt war, der also nur durch gestreute Elektronen geschwärzt wurde, ist die Schwärzung geringer und liegt noch im linearen Teil der Gradationskurve, so daß hier eine Erhöhung der Ladungsmenge eine verhältnismäßig stärkere Erhöhung der Schwärzung zur Folge hat als in dem Auftreffgebiet. Bei wachsender Ladungsmenge muß also eine Verbreiterung des Projektionsbildes eintreten und zwar so stark, wie

es die Reichweite der Elektronen in der Photoschicht zuläßt, obwohl die elektronenbestrahlte Blendenfläche die gleiche bleibt.

Vielleicht spielt bei diesem Effekt zusätzlich auch die Entwicklung noch eine Rolle. Der halo-förmige Ring in Abb. 5b $^+$ ist sicher auf einen Entwicklungseffekt zurückzuführen. Es kann aus dem Ergebnis der Versuche gefolgert werden, daß durch die Streuung der Elektronen in der Schicht eine Verbreiterung des Schwärzungsgebietes gegenüber dem Auftreffgebiet der Elektronen auftritt. Sie macht sich aber erst dann bemerkbar, wenn, wie bei diesen Versuchen, sehr hohe Intensitäts- bzw. Schwärzungsunterschiede auftreten. Diese kommen in normalen Elektronenbildern und ganz besonders in hochvergrößerten erfahrungsgemäß nicht vor. Daher spielen die gefundenen Erscheinungen bei der Abbildung von Kristallgitterstrukturen keine Rolle. Sie können aber bei Beugungsbildern und Elektronenbildern geringer Vergrößerung, wo starke Intensitätsunterschiede auftreten, von Bedeutung sein.

Um die soeben gezogenen Schlüsse über den zu vernachlässigenden Einfluß der Streuung der Elektronen in der Photoschicht auf das Auflösungsvermögen bei geringen Intensitätsunterschieden zu erhärten, wurde noch folgender Versuch gemacht:

Auf eine photographische Platte (Kranz-Feinkorn), die bereits eine homogene Grundbelichtung von $4 \cdot 10^{-11}$ Coul/cm^2 erhalten hatte, wurde in gleicher Weise wie soeben eine 6-Lochblende mit Lochdurchmessern von 9,3 /u und Lochabstände von 15-35 /u elektronisch projiziert, wobei die zusätzliche Ladungsmenge bei der Projektion in folgenden Stufen variiert wurde: $5 \cdot 10^{-11}$ Coul/cm^2, $6 \cdot 10^{-11}$ Coul/cm^2 und $8 \cdot 10^{-11}$ Coul/cm^2.

Die in zwei Stufen auf die Photoschicht gebrachten Ladungsmengen der angegebenen Größen und Verteilungen können als ein Elektronenbild gedacht werden und wirken auf die Schicht so, als wenn sie gleichzeitig aufgestrahlt worden wären. Der Kontrast, den dieses Elektronenbild innerhalb der Fläche der Blendenlöcher gegenüber dem bei der zweiten Belichtung abgedeckten Untergrund aufweist, wird in folgender Weise definiert:

$$K_e = 2. \frac{q_2 - q_1}{q_2 + q_1} \qquad (3)$$

Hierin ist q_1 die Ladungsmenge bei der Grundexposition und q_2 die gesamte an den Stellen der Blendenlöcher aufgefallene Ladung also q_1 zuzüglich der bei der zweiten Bestrahlung durch die Blende aufgefallenen Ladungsmenge.

Es ergeben sich so folgende Kontraste: 0,77, 0,86 und 1,00. Abb. 7a$^+$, b$^+$, c$^+$ zeigt 3 mit einer Strahlspannung von 60 KV aufgenommenen Elektronenbilder und den angegebenen Kontrasten. Eine Verbreiterung der Blendenbilder durch Streuung der Elektronen in der Schicht

ist überhaupt nicht erkennbar; vielmehr ist deutlich nur der Einfluß der Körnigkeit auf die Blendenbilder vorhanden. So ist z.B. im ersten Bild mit einem Kontrast von 0,77 kaum noch etwas zu erkennen, und nur wegen der charakteristischen Anordnung der 6 Löcher in der Blende kann das Bild erraten werden. Bei wachsendem Kontrast treten dann die Bilder deutlicher hervor. Eine Wiederholung des Versuchs bei anderen Elektronenenergien ließ keinen Einfluß der Energie erkennen. Die Versuche bestätigen daher die Schlüsse, die schon aus den zuerst beschriebenen elektronischen Projektionen der Blende mit 8 /u ϕ gezogen wurden: Die Streuung der Elektronen in der photographischen Schicht hat keinen Einfluß auf die Auflösung von hochvergrößerten d.h. schwach kontrastierten elektronischen Bildern durch diese Schicht.

2.53 Meßverfahren zur Bestimmung der Körnigkeit

Von einer Perutz-Kontrast-Platte, die mit einer Ladungsmenge von $4,5 \cdot 10^{-11}$ Coul/cm^2 bis zu S = 1,46 geschwärzt und mit Final entwickelt wurde, wurde eine Strecke von ca. 1 mm mit 4 verschiedenen Abtastblenden photometriert. Abb. 8 gibt die Photometerkurven, bei denen es sich um Transparenzkurven handelt, wieder. Die effektiven Größen der Abtastblenden sind maßstabgerecht eingezeichnet. Beim Vergleich der Kurven wird deutlich, wie die Schwankungen um so größer werden, je kleiner die Abtastblende ist. Bei ganz großen Abtastblenden werden die Schwankungen schließlich gleich Null. Es wurde exakt immer die gleiche Strecke photometriert, und so ist deutlich zu erkennen, wie mit anwachsender Blendenfläche mehr und mehr Einzelheiten verloren gehen. Es findet eine allmähliche Integration statt, wobei die Grenzen des Integrals immer weiter auseinander gelegt werden. Die Kurven zeigen also das typische Bild von statistischen Schwankungserscheinungen, und genau wie bei anderen physikalischen Schwankungserscheinungen auch (z.B. Teilchendichteschwankungen in Gasen) soll als Maß für die Schwankung die mittlere quadratische Abweichung bestimmt werden. Das wäre auch der erste Schritt, um ein quantitatives Maß für die Körnigkeit zu finden. Der zweite Schritt wird dann dazu führen, die mittleren Abstände der Maxima bzw. Minima der Photometerkurven zu ermitteln. Durch sie wird die Ausdehnung der Teilchenverdünnungen und Verdichtungen angegeben. Bei einem Gase, wo die Erscheinung der Dichteschwankung meist nicht als Funktion des Ortes sondern der Zeit betrachtet wird, würde diese der Änderungsgeschwindigkeit der Dichteschwankung umgekehrt proportional sein.

Zur Bestimmung der mittleren quadratischen Abweichung müssen die Kurven in diskrete Meßwerte aufgelöst werden. Dies geschieht durch die Markierung von Punkten längs der Kurve, deren Abstand, parallel zur Abzisse gemessen, stets gleich ist. Der Mittelwert I wird abgeschätzt und die Ordinate von diesem ausgehend in Streifen, die mit 0, $\pm$ 1, $\pm$ 2, ... bezeichnet werden, unterteilt. Nach der Auszählung der Anzahl f_m der Meßwerte in jedem Streifen m

wird die mittlere quadratische Abweichung $\overline{(\delta I)}^2$ nach der Formel

$$(4) \qquad \overline{(\delta I)}^2 = \frac{c^2}{N-1} \left\{ \sum_m m^2 f_m - \frac{1}{N} \left(\sum_m m f_m \right)^2 \right\}$$

berechnet. Der korrigierte Mittelwert $\overline{I}$ der Kurve ergibt sich zu

$$(5) \qquad \overline{I} = \overline{I}' + \frac{c}{N} \sum_m m f_m$$

In (4) und (5) bedeutet c die Streifenbreite im Ordinatenmaßstab und N die Gesamtzahl der Meßpunkte. Der Ausdruck $2.\sqrt{\overline{\delta I^2}}$ liefert die mittlere Schwankungsbreite der Kurve. Der Mittelwert des Kontrastes, den die Maxima der Kurve gegenüber den Minima haben, wird in Analogie zur Definition des Kontrastes (3) S. 26 zwischen zwei Bildpunkten durch folgenden Ausdruck berechnet:

$$(6) \qquad K_g = \frac{2\sqrt{\overline{\delta I}^2}}{\overline{I}}$$

Dieser Kontrast K_g wird mit Grundkontrast bezeichnet. Bei den 4 Kurven ergeben sich folgende Werte für K_g: 0,55, 0,23, 0,14 und 0,07. Dabei gelten die Werte entsprechend der Reihenfolge der Kurven bei der Abbildung. Der Grundkontrast ist um so kleiner, je größer die entsprechende Abtastblende ist. Er stellt ein direktes Maß für die Schwankung der Ag-Teilchendichte innerhalb der Abtastblende dar. Die Schwankung der Teilchendichte bedeutet ein Auftreten von Teilchenanhäufungen bzw. -auflockerungen, so daß der Grundkontrast gleichzeitig ein Maß für die Stärke der Teilchenanhäufungen bzw. -auflockerungen ist. Mit jeder Abtastblende werden Teilchenanhäufungen bzw. -auflockerungen von verschiedenen linearen Ausdehnungen erfaßt. Bei der photographischen Abbildung eines elektronischen Bildes werden in der Photoschicht auch Ag-Teilchenanhäufungen und -auflockerungen erzeugt. So kommt ja gerade das photographische Bild zustande. Daher kann jetzt der Grundkontrast formal auch umgekehrt auf einen Elektronendichtekontrast zurückgeführt werden, der zu seiner Erzeugung erforderlich wäre. Eine Beziehung zwischen K_g und K_e kann auf folgendem Wege abgeleitet werden:

Es gilt

$$S = \gamma \cdot \log q = \log I_o/I$$

Daraus folgt

$$dI/I = -\gamma \cdot dq/q$$

Nun ist dI/I dem Grundkontrast und dq/q dem Elektronendichtekontrast proportional, und daher folgt

$$(7) \qquad K_g = \gamma \cdot K_e$$

Diese Bezeichnung gilt nicht nur für den Grundkontrast und den durch ihn vorgetäuschten Elektronendichtekontrast, sondern auch für einen echten Elektronendichtekontrast K_e und den durch ihn erzeugten Bildkontrast K_b : $K_b = \gamma . K_e$. Dabei muß der Bildkontrast aber wesentlich größer als der entsprechende Grundkontrast sein, und die Schwärzung muß im linearen Teil der Gradationskurve liegen. Hier wird die Gleichung (7) aber nur benutzt, um aus dem durch Photometrierung gemessenen Grundkontrast K_g den Elektronendichtekontrast K_e zu berechnen, den der Grundkontrast vortäuscht.

Das Ergebnis der bisherigen Untersuchung kann in folgender Weise formuliert werden:

Bei der Photometrierung einer gleichmäßig mit Elektronen belichteten photographischen Schicht mit einer Abtastblende bestimmter Größe treten Transparenzschwankungen auf, deren Größe als Grundkontrast K_g angegeben wird. Dieser Grundkontrast wird auf einen Elektronendichtekontrast zurückgeführt, der bei der Belichtung aber gar nicht vorhanden war, sondern durch die Körnigkeit der photographischen Schicht vorgetäuscht wird. Das bedeutet, daß Elektronenbilder mit Elektronendichtekontrasten, die dem Grundkontrast nach (7) entsprechen, und geometrisch ähnlich oder genau so wie die zu dem Grundkontrast gehörigen Teilchenanhäufungen bzw. -auflockerungen aufgebaut sind, nicht mehr abgebildet werden können. Sie erzeugen nämlich Teilchenanhäufungen bzw. -auflockerungen in der photographischen Schicht, die von den dem Grundkontrast entsprechenden nicht zu unterscheiden sind.

Die mittlere lineare Ausdehnung der mit den verschiedenen Abtastblenden gemessenen Ag-Teilchenanhäufungen bzw. -auflockerungen wird in folgender Weise an Hand der Transparenzkurven gemessen:

Es werden alle die Maxima gezählt, bei denen die durchgelassene Intensität I_{max} der folgenden Bedingung genügt:

$$I_{max} \geqslant I_{min} + 1/2 \cdot \sqrt{\overline{\delta I^2}}$$

Hierin bedeutet I_{min} die durchgelassene Intensität beim vorangehenden Minimum der Transparenzkurve und $\sqrt{\overline{\delta I^2}}$ die mittlere quadratische Abweichung innerhalb dieser Transparenzkurve. Sodann wird die Länge der photometrierten Strecke ermittelt und durch die Zahl der gefundenen Maxima dividiert. Daraus ergibt sich der mittlere Abstand $\bar{a}$ aller merklich hervortretenden Maxima in der Transparenzkurve bzw. Teilchenauflockerungen in der Schicht. Er ist gleich dem Abstand der Teilchenanhäufungen, denn diese liegen jeweils zwischen den Auflockerungen.

Um ein Maß für die Körnigkeit zu gewinnen, wird das Produkt $K_g \cdot \bar{a}$ gebildet. Damit es ein echtes Maß für die Körnigkeit darstellt, müßte dieses Produkt unabhängig von der Abtastblende sein. In Tabelle III sind die Produkte $K_g \cdot \bar{a}$ für die vier Transparenzkurven der Perutz-Kontrast-Platte eingetragen. Zusätzlich finden sich dort entsprechende Produkte für den Agfa-Röntgenfilm, der bei annähernd gleicher Schwärzung ebenfalls mit vier verschiedenen Abtastblenden photometriert wurde.

TABELLE III

Photoschicht	Effektive Abtastbl. $\emptyset$ in μ	Kg	$\bar{a}$ (μ)	Kg · $\bar{a}$	Mittelwert
Perutz-Kontrast	63,0	0,07	116,5	8,26	
"	32,0	0,14	68,0	9,80	
"	15,6	0,23	43,5	10,12	9,74 ± 11%
"	4,7	0,55	19,5	10,80	
Agfa-Röntgen-Film	94,0	0,10	178,0	16,90	
"	32,0	0,27	98,1	26,00	
"	15,6	0,57	38,8	22,20	23,67 ± 25%
"	4,7	1,35	21,8	29,40	

Es zeigt sich, daß die Produkte $K_g \cdot \bar{a}$ mit Ausnahme der Werte für die großen Abtastblenden von dem in der letzten Spalte aufgeführten Mittelwert nicht mehr als ± 15 % abweichen. Die stärker abweichenden Werte für große Abtastblenden sind darauf zurückzuführen, daß die $\bar{a}$ dafür nicht genau genug bestimmt wurden, weil nur wenige Maxima in der Photometerkurve vorkamen. Damit ist gezeigt worden, daß das Produkt $K_g \cdot \bar{a}$ praktisch konstant und damit nicht sehr stark von der jeweiligen Abtastblende abhängig ist. Daher kann

$$K_g \cdot \bar{a} = P = \text{const.} \qquad (8)$$

als ein Maß für die Körnigkeit angesehen werden. Je größer P ist, um so größer ist die Körnigkeit der photographischen Schicht. P kann praktisch durch eine einzige Photometrierung mit einer geeignet gewählten Blende bestimmt werden. Diese soll so gewählt wer-

den, daß die Transparenzkurve mit ihrem Verlauf zwischen den beiden extremen Erscheinungen der Transparenzkurve bei sehr kleiner Abtastblende (sehr viele eng beieinander liegende starke Maxima) und bei sehr großer Abtastblende (nur wenige schwache weit auseinander liegende Maxima) liegt.

2.54 Berechnung des Auflösungsvermögens

Das in 2.2 S.18 definierte Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht kann unter Benutzung von (8) bis auf einen experimentell zu bestimmenden Faktor berechnet werden. Denn damit zwei nebeneinander liegenden Bildscheibchen des elektronischen Bildes mit dem Kontrast K_e gerade noch als zwei Bildscheibchen abgebildet werden und als solche auf der photographischen Schicht mit dem Auge erkannt werden können, dürfen sie nicht in der Körnigkeit untergehen. Vielmehr muß ihr gegenseitiger Abstand wie auch ihr Durchmesser (beide Größen werden ungefähr gleich sein) um einen bestimmten Faktor größer sein als der mittlere Abstand $\bar{a}$ der Ag-Teilchenanhäufungen bzw. -auflockerungen mit dem Grundkontrast $K_g = \gamma \cdot K_e$. Das Auflösungsvermögen (Punktauflösungsvermögen) einer photographischen Schicht ist also dem entsprechenden $\bar{a}$ proportional. Der Proportionalitätsfaktor wurde durch Photometrierung von kleinsten gerade noch aufgelösten Bildscheibchen auf einer Photoschicht (einmalige direkte Bestimmung des Auflösungsvermögens) mit 3 gefunden [7]. Es gilt daher

(9) $$\ddot{\delta} = 3 . \bar{a}$$

Durch Multiplikation von Zähler und Nenner der rechten Seite mit dem zu $\bar{a}$ gehörigen Grundkontrast K_g folgt

(9a) $$\ddot{\delta} = \frac{3 . \bar{a} . K_g}{K_g} = \frac{3 \cdot P}{\gamma \cdot K_e}$$

Damit ist der gesuchte quantitative Ausdruck für das Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht gefunden. Dieses ist der Körnigkeit direkt und dem Elektronendichtekontrast der aufzulösenden Bilddetails sowie der Gradation der Schicht umgekehrt proportional. [7]

2.6 Durchführung und Ergebnisse der Messungen an einer Reihe von photographischen Schichten

Bei 19 verschiedenen photographischen Schichten, die im In- und Ausland für die Aufnahme von Elektronenbildern benutzt werden, wurden die beschriebenen Verfahren zur Messung der Gradation, der Empfindlichkeit und der Körnigkeit bzw. des Auflösungsvermögens angewandt. Aus den dadurch gewonnenen Werten ließ sich die Zahl der Elektronen ermitteln, die notwendig war, um das kleinste noch auflösbare Flächenelement einer jeden Schicht ($\ddot{\delta}^2$) bis zu einem bestimmten Grade zu schwärzen. Diese Zahlen wurden mit G bezeichnet und für S = 0,5 S = 1.0 und 1,5 ausgerechnet.

Das Punktauflösungsvermögen wurde für einen Elektronendichtekontrast von 0,5 berechnet. Sobald dieser Kontrast geringer wird, was in hochvergrößerten Elektronenbildern mit höchstem elektronenoptischen Auflösungsvermögen gut möglich ist, wird auch das Auflösungsvermögen der photographischen Schicht nach (9a) entsprechend geringer. Bei höherem Kontrast wird das Auflösungsvermögen entsprechend größer.

Das nach (9a) berechnete Auflösungsvermögen gilt, wie schon betont wurde, nur für die Auflösung von punktförmigen Bilddetails. Bei Strichen oder Kanten im Elektronenbild wird das Auflösungsvermögen besser, denn sobald es sich um die Auflösung von regelmäßigen dem Auge bereits bekannte Bildkonturen durch die photographische Schicht handelt, spielen psychologische Faktoren eine Rolle, während die Definition des Punktauflösungsvermögens rein physikalischer Natur ist.

Die Körnigkeit der einzelnen Schichten wurden jeweils durch Photometrierung einer Strecke von ca. 1 mm mit passend gewählter Abtastblende bestimmt. Dabei war die Schwärzung bei allen Schichten ungefähr gleich. Sie lag immer zwischen S = 1 und 1,5. Es wurden möglichst die von den Herstellerfirmen empfohlenen Entwickler gewählt. Die Entwicklungsbedingungen wurden nicht besonders streng kontrolliert; vielmehr entsprachen die Verhältnisse bei der Entwicklung und Fixierung der Photoschichten denen einer normalen photographischen Dunkelkammer. Dadurch sind die Ergebnisse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, die zu den Fehlern, welche aus den anderen Messungen resultieren, noch hinzukommen. Die Fehler der γ- und q-Werte werden mit ca. $\pm$ 10 % und die der δ -Werte mit ca. $\pm$ 15 % geschätzt. In Tabelle IV sind alle Meßergebnisse aufgeführt. Die Anordnung der Photoschichten in dieser Tabelle erfolgte nach zwei Gesichtspunkten. Die Emulsionen wurden in vier Gruppen entsprechend eines schlechten, eines mittleren, eines guten und eines sehr guten Auflösungsvermögens zusammengefaßt. Innerhalb dieser Gruppen wurden sie nach abfallenden Werten von G eingeordnet.

2.7 Diskussion der Meßergebnisse

2.71 Vergleich verschiedener Photoschichten miteinander

Als Repräsentanten ihrer Gruppen sollen 4 Photoschichten miteinverglichen werden:

1.) Agfa-Versuchsplatte [x)]
2.) Kranz-Feinkorn-Platte
3.) Ilford-Lantern-Slide, Contrasty
4.) Kodak-High-Resolution

---

x) Diese Schicht wurde von der Agfa-Leverkusen eigens für diese Untersuchungen hergestellt. (Vergl. Abb. 25b [+])

Tabelle IV

Eigenschaften photographischer Schichten bei Elektronenbestrahlung

Photoschicht	Entwickler	γ	q ($10^{-11}\frac{Coul}{cm^2}$) S=0,5	q S=1,0	q S=1,5	P	$\ddot{\delta}(\mu)$ $K_e=0,5$	G (10^2 Elektronen pro $\ddot{\delta}^2$) S=0,5	G S=1,0	G S=1,5
Agfa Isopan Ultra Planfilm	Final	0,8	0,5	2,0	8,5	12,8	96	24,3	115,0	486,0
Perutz Peromnia Planfilm	Final	0,9	0,4	1,5	5,3	16,1	107	25,3	107,0	306,0
Agfa Röntgenfilm	Röntgenfilm-Entwickler	1,4	0,2	0,5	1,1	23,7	101	13,9	31,8	69,4
Agfa Versuchsplatte	Varitol hart	2,2	0,02	0,03	0,06	36,5	100	1,3	2,1	3,6
Kranz Pan Pl.	Atomal	0,7	2,1	10,7	55,5	8,1	69	61,1	318,0	1650,0
Perutz-Kontrast	Final	1,4	0,6	2,1	7,5	9,7	42	6,5	23,2	82,4
Kranz Feinkorn	Kranz Spez. Tankentw.	1,8	0,6	1,1	2,1	16,9	56	11,4	21,6	41,0
Kranz Feinkorn	Atomal	1,2	0,5	1,3	3,4	9,0	45	6,3	16,5	43,1
Kranz Feinkorn	Final	1,6	0,5	1,0	2,1	12,5	47	6,7	13,8	28,3
Kranz Feinkorn	Metholhydrochinon	2,0	0,6	1,1	2,0	13,0	39	5,9	10,5	18,5
Gevaert Scientia	Final	2,1	18,6	31,6	54,6	5,7	16	29,7	50,5	87,2
Guilleminot	Atomal	2,1	6,7	11,5	19,8	9,0	26	28,0	48,5	83,5
Ilford-Film (24x36)	Rodinal	2,1	25,2	43,7	75,5	4,1	12	22,6	39,3	68,0
Printon Kontaktfilm Agfa Wolfen	Metholhydrochinon	1,9	3,0	5,6	10,3	8,5	27	13,8	25,5	46,9
Kodak Spektral	Neofin rot	2,0	7,0	12,5	22,2	5,5	17	11,7	21,4	36,9
Fototechn. Pl. A Agfa Wolfen	Metholhydrochinon	2,2	1,3	2,2	3,7	10,6	29	6,8	11,5	19,4
KSK Typ II	Spezial	2,3	2,1	3,4	5,6	7,8	20	5,2	8,5	14,0
Elektr.-hart Agfa Wolfen	Final	2,0	1,4	2,5	4,5	7,3	22	4,2	7,5	13,4
Agfa Agepe Film	Varitol hart	3,3	1,8	2,5	3,6	11,9	22	5,3	7,5	10,6
Fuji	Final	2,4	1,1	1,7	2,8	8,9	22	3,2	5,2	8,4
Ilford Lantern-Slide Contrasty	Final	3,5	1,1	1,5	2,1	8,9	15	1,5	2,1	2,9
Kodak High Resolution	Neofin rot	3,1	145	210	304	Körnigkeit im Lichtmikroskop nicht aufzulösen. Geschätzter Wert für $\ddot{\delta}$ ca. 1/u				

Die Ladungsmenge, die zur Erzielung einer Schwärzung von S = 1 erforderlich ist, ändert sich zwischen der 1. und letzten Schicht um 4 Größenordnungen, während sich gleichzeitig das Auflösungsvermögen nur um zwei Größenordnungen ändert. Dabei wird angenommen, daß das Auflösungsvermögen der Kodak-Platte größenordnungsmäßig bei 1 /u liegt. Es war nämlich nicht möglich, dieses auf dem gleichen Wege wie bei den anderen Schichten zu bestimmen, weil dazu das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops nicht ausreichte. Die beiden mittleren Schichten von Kranseder und Ilford liegen mit ihrer Empfindlichkeit ungefähr in der Mitte zwischen den beiden Extremen. Bezüglich ihrer Körnigkeit sind sie fast gleich; dagegen hat die Ilford-Platte ein 3 mal so gutes Auflösungsvermögen wie die Kranz-Platte. Dies ist auf die 3 mal so steile Gradation γ zurückzuführen. Dieser starke Unterschied in der Gradation bewirkt weiterhin, daß die Kranz-Platte für S = 0,5 zweimal so empfindlich ist wie die Ilford-Platte, während sie für S = 1,5 um den Faktor 1,6 empfindlicher ist. Die Ilford-Platte wird daher der Kranz-Platte nur dann bezüglich Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit überlegen sein, wenn genügend Intensität für eine Schwärzung bis über S = 1 zur Verfügung steht.

Die Agfa-Versuchsplatte ist für S = 1,0 ca. 40 mal so empfindlich wie die Kranz-Platte bei einem nur 2 mal so schlechten Auflösungsvermögen.

Die Kodak - High - Resolution - Platte hat neben der extremen Unempfindlichkeit noch den Nachteil, daß sie sich während der Bestrahlung mit Elektronen elektrisch auflädt und dadurch eine Verzerrung des elektronischen Bildes während der Belichtung verursacht. Diese Eigenschaft, die auch andere extrem feinkörnige Photoschichten aufweisen (z.B. die Agfa-Mikrat-Platte), erschwert ihre Anwendung in der Elektronenmikroskopie ganz erheblich.

Die Anzahl G der Elektronen, die zur Schwärzung des Flächenelementes $\ddot{o}^2$ bis S = 1,0 erforderlich ist, ist für die Agfa-Versuchsplatte und die Ilford-Platte gleich und gleichzeitig die kleinste unter allen anderen entsprechenden Elektronenzahlen. Ungeachtet dieser Tatsache haben die beiden Schichten völlig verschiedene Eigenschaften. Sie sind sich nur darin gleich, daß bei beiden zur Reproduktion eines bestimmten Elektronenbildes bei geeigneter Wahl der Vergrößerungen gegenüber allen anderen in der Tabelle aufgeführten Schichten die geringste Anzahl von Elektronen erforderlich ist.

2.72 Variation des Entwicklers für eine bestimmte Schicht

Bei der Kranz-Feinkorn-Platte wurde der Entwickler systematisch variiert. Die Ergebnisse sind in der Gruppe mit mittlerem Auflösungsvermögen eingetragen. Daraus ist zu entnehmen, daß durch

die Varation des Entwicklers die Gradation, das Auflösungsvermögen und die Größe G fast um einen Faktor 2 verändert werden können.

Dieser experimentelle Befund legt den Versuch nahe, die Wahl der zur Aufnahme eines bestimmten Elektronenbildes am besten geeigneten photographischen Schicht durch die Wahl eines geeigneten Entwicklers, welcher einer bestimmten Photoschicht die gewünschten Eigenschaften verleiht, zu ersetzen. Diese Methode hätte den Vorteil, daß unmittelbar vor der Aufnahme des Elektronenbildes entschieden werden könnte, welche Eigenschaften die Platte haben soll. So könnte ein Elektronenbild z.B. mehrmals aufgenommen werden und dann die Platten verschieden entwickelt werden, wobei sicher mehr Informationen über das Objekt zu gewinnen wären wie bei einer einzigen Aufnahme. Diese Möglichkeit konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht näher verfolgt werden.

2.73 Auswahl der für die Sichbarmachung von Kristallgitterstrukturen am besten geeigneten Photoschicht

Für die vorliegende Arbeit mußte die Photoschicht so gewählt werden, daß die in Tabelle I auftretenden einander widersprechenden Forderungen möglichst abgeschwächt wurden. Da die Intensität des Elektronenbildes mit Rücksicht auf die mechanische und physikalisch-chemische Stabilität des Objektes so schwach wie möglich sein sollte, mußte die Photoschicht eine Empfindlichkeit haben, die bei nicht zu langen Belichtungszeiten eine genügend starke Schwärzung ermöglichte. Schließlich sollte sie auch ein genügend hohes Auflösungsvermögen haben.

Die Wahl fiel auf die Kranz-Feinkorn-Platte mit Atomal-Entwickler. Wegen ihrer hohen Empfindlichkeit wäre auch die Agfa-Versuchsplatte trotz ihres relativ schlechten Auflösungsvermögens in Frage gekommen. Sie stand aber noch nicht in genügenden Mengen zur Verfügung.

Wegen ihrer nicht zu steilen Gradation (eine steile Gradation wäre zwar zur Erzielung eines starken Kontrastes ganz wünschenswert gewesen) ist die Kranz-Feinkorn-Platte gerade unterhalb S = 1 relativ empfindlich, wie aus der Gegenüberstellung mit der Ilford-Platte hervorging. Die Intensität der Elektronenbilder gestattete denn auch selbst bei Belichtungszeiten von 1 Minute keine wesentlich über S = 1 hinausgehenden Schwärzungen. Bei ca. 100 000 facher Vergrößerung wurden Abstände im Objekt von 10 A auf 100 /u im Elektronenbild vergrößert. So reichte das Auflösungsvermögen von 45 /u für einen Elektronendichtekontrast von K_e = 0,5 aus, um diese Abstände auf der Photoschicht abzubilden.

Schließlich war auch die mit den bisher aufgeführten Eigenschaften gekoppelte weitgehende Fehlerlosigkeit der Kranz-Feinkorn-Platte

für ihre Wahl maßgebend. Bei harten Emulsionen und geringen Schwärzungen machte sich nämlich oft folgender Fehler unangenehm bemerkbar: Auf einigen Gebieten der Schicht erschienen nach der Entwicklung und Fixierung unregelmäßige Wischer, die nicht vom Elektronenbild verursacht worden waren, und dieses erheblich störten. Diese Wischer, die vermutlich durch Wischen mit der Hand oder Papier beim Verpacken entstanden sind, (photographische Schichten sind bekanntlich nicht nur strahlungs- sondern auch druckempfindlich) werden um so stärker sichtbar, je steiler die Gradation ist. Daher störten sie bei der Kranz-Feinkorn-Platte noch am geringsten.

Leider ist die Produktion bei Kranseder inzwischen umgestellt worden, so daß die hier beschriebenen Eigenschaften nur für die Kranz-Feinkorn-Platten bis zur Emulsions-Nr. 18004 zutreffen. Die neueren Platten sind wesentlich unempfindlicher.

3 ELEKTRONENMIKROSKOPIE VON KRISTALLGITTER-STRUKTUREN

3.0 Übersicht

Die Sichtbarmachung von Kristallgitterstrukturen in Form einer einzelnen Netzebenenschar gelang mit dem Elmiskop I bei Kristallen aus Nickel- und Kupferphthalocyanin [7a)] sowie bei Kristallen des natürlich vorkommenden Tremolits und Chrysotil-asbestes. Cu- und Ni-Phthalocyanin sind künstliche metallorganische Verbindungen. Tremolit und Chrysotil gehören der Gruppe der Silikate an. MENTNER [8) 8a)] hat Netzebenenscharen bei Platin- und Cu-Phthalocyanin in gleicher Weise sichtbar machen können, während es ihm gelang, bei dem Silikat Faujasit zwei sich kreuzende Netzebenenscharen gleichzeitig sichtbar zu machen.

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit wurde auch bei zahlreichen anderen Kristallen der Versuch unternommen, Netzebenenscharen sichtbar zu machen, aber ohne Erfolg. Oft waren sie zu wenig beständig und verdampften oder zersetzten sich im Elektronenstrahl, oder die Netzebenen mit weiten Abständen lagen nicht in der geeigneten Richtung, nämlich annähernd parallel zur Strahlrichtung. Manchmal waren die Kristalle auch nicht dünn genug.

Entscheidend für den Erfolg der Bemühungen zur Abbildung von Netzebenen bei den oben aufgeführten Kristallen war ihre Stabilität im Elektronenstrahl und der Umstand, daß Netzebenenscharen mit geeigneten Abständen passend orientiert waren.

3.1 Elektronenmikroskopische Technik

3.11 Präparationstechnik

Ni-Phthalocyanin lag in Form von sehr kleinen Kristalliten vor und wurde in Alkohol oder Äther suspendiert. Die Suspension wurde mit 1 MHz Ultraschall bestrahlt, um die Kristalle noch feiner zu verteilen, und dann entweder mit 3 MHz Ultraschall vernebelt, wobei der Nebel mit dem elektronenmikroskopischen Objektträger aufgefangen oder ein Tropfen der Suspension direkt auf diesen gebracht wurde.

Cu-Phthalocyanin-Kristalle wurden durch die Sublimation des zur Verfügung stehenden amorphen Pulvers und nachfolgende Kristallisation gewonnen und dann genau so wie die Ni-Phthalocyanin-Kristalle behandelt. Tremolit lag in größeren Kristallen vor, die im Achatmörser zerkleinert wurden. Der Kristallstaub wurde genau so behandelt wie Ni- und Cu-Phthalocyanin.

Chrysotil wurde mit einer Rasierklinge von einem größeren Block in möglichst kleinen Stücken abgeschabt, gemörsert, in Alkohol

suspendiert, mit 1 MHz beschallt und mit 3 MHz auf die Objektträger vernebelt. Als direkte Objektträger wurden Formvarfolien oder -netze, die über die Objektträgerblenden mit 7 Löchern (je 70 /u $\emptyset$) gespannt wurden, benutzt. Die besten Ergebnisse wurden mit Formvarnetzen erzielt. In diesen Fällen war die Formvarfolie infolge einer besonderen Präparationsmethode zu einem Netz aufgerissen. Die auf dieses Netz gebrachten Kristalle konnten im Netz hängend größtenteils frei von einer Unterlage beobachtet werden. Abb. 9 +. Aus diesem Grunde war der Kontrast bei der Abbildung von Netzebenen solcher Kristalle größer als bei darunter befindlicher Folie.

Die Formvarnetze wurden nach einer Methode von SJÖSTRAND in folgender Weise hergestellt: Eine Glasscheibe von 5 x 5 cm oder auch ein Objektträger des Lichtmikroskops wurden ca. 2 Min. mit Flußsäuredampf geätzt und danach gut mit "Rei" gewaschen und getrocknet. Diese Glasplatte wurde in ca. 0,7 %iger Lösung von Formvar in Dichloräthylen getaucht. Nachdem die Glasplatte aus dieser herausgehoben und der größte Teil der noch auf ihr befindlichen Lösung abgelaufen war, wurde sie mit dem Mund angehaucht. Sobald der auf der Platte verbliebene Rest der Lösung eingetrocknet war, wurde die Oberfläche der Scheibe mit einer Stahlnadel durch Einritzen in ca. 2 x 2 mm große Quadrate eingeteilt. Schließlich wurde die so vorbehandelte Glasplatte ganz langsam in destilliertes Wasser geschoben und zwar bei möglichst kleinem Winkel zwischen Glasplatte und Wasseroberfläche. Während dieses Vorganges wurde die Platte abermals angehaucht. Beim Einschieben schwammen die kleinen Formvarquadrate von der Glasscheibe ab (verursacht durch die Oberflächenspannung des Wassers), und konnten mit einer Objektträgerblende von der Wasseroberfläche aufgefischt werden.

Durch das Arbeiten mit Formvarnetzen wurde auch die thermische Belastung der Objektunterlage vermindert, weil die Masse, welche thermische Energie aufnehmen konnte, bis auf ein Minimum reduziert war. Dadurch wurde die Gefahr einer durch thermische Spannung verursachten Bewegung des ganzen Objektes während der Aufnahme sehr verringert. Die Formvarnetze waren - vielleicht gerade aus diesem Grunde - sehr stabil.

3.12 Aufnahmetechnik

Das Elmiskop I arbeitet mit elektromagnetischen Linsen. Ein Doppelkondensor, bestehend aus zwei getrennt regelbaren Linsen, ermöglicht die Variation der Bestrahlung des Objektes bezüglich Intensität und Strahlquerschnitt in weiten Grenzen. Die Objektivlinse und die nachfolgende "Zwischenlinse" können getrennt und gemeinsam erregt werden. Bei gemeinsamer Erregung beider Linsen wird auf dem Zwischenbildleuchtschirm ein Bild mit 500-facher Vergrößerung erzeugt. Der Zwischenbildleuchtschirm hat eine zentrale Bohrung,

welche den Elektronenstrahl in das darunter gelegene Projektiv gelangen läßt. Dieses erzeugt das Endbild auf dem Endbildleuchtschirm oder einer photographischen Schicht. Im Projektiv können unter Vakuum vier verschiedene in einem Revolver befindliche Polschuhe eingesetzt werden, wodurch die Vergrößerung in weiten Grenzen verändert werden kann.

Wenn die beiden das Objektiv aufbauenden Linsen getrennt erregt und eingestellt werden (in diesem Fall ist normaler Weise nur ein Kondensor zu benutzen, weil für den zusätzlichen Feinstrahlkondensor und die Zwischenlinse nur ein Einsteller vorhanden ist), ist die Abbildung des in der Brennebene der Objektivlinse entstehenden Beugungsbildes durch die Zwischenlinse und das Projektiv auf dem Endbildleuchtschirm möglich.

Um gleichzeitig Feinbereichsbeugung und Feinstrahlkondensor des Elmiskop I benutzen zu können, wurde die Schaltung abgeändert: Der Feinstrahlkondensor K 1 wurde aus dem Stromkreis des Mikroskops herausgenommen, durch eine unabhängige Spannungsquelle gespeist (120 V =) und mit einem Schiebewiderstand eingestellt.

Die Elektronenbilder von Netzebenen wurden unter Benutzung folgender Arbeitsmethode aufgenommen:

Um zu kontrollieren, ob bei einem bestimmten Kristall auf der Objektträgerblende überhaupt die Voraussetzungen zur Abbildung von Netzebenen gegeben waren, d.h. ob Netzebenen so zum Strahl lagen, daß sie Beugungsstrahlen erzeugten, die noch mit zur Abbildung beitrugen, wurde das Elektronenbeugungsdiagramm der entsprechenden Kristalle beobachtet. Zu diesem Zweck wurde das von der ersten Objektivlinse erzeugte Zwischenbild mittels einer Selektorblende so abgeblendet, daß nur noch der erwünschte Kristall zu sehen war. Dieses Bild konnte durch Weitervergrößerung mit der Zwischenlinse und dem Projektiv auf dem Endbildschirm beobachtet werden.

Durch Herabregeln der Brechkraft der Zwischenlinse wurde dann das in der Brennebene der ersten Objektivlinse befindliche Beugungsbild des Kristalls vor dem Projektiv erzeugt und mit diesem auf den Endbildschirm weitervergrößert. Wegen des ausgeblendeten Zwischenbildes wurde dann nur das Beugungsbild des betreffenden Kristalles sichtbar. Im Beugungsbild war auch der Schatten der Aperturblende zu sehen, wenn sich diese im Strahlengang befand, so daß genau kontrolliert werden konnte, ob Beugungsstrahlen bei der Abbildung mitwirkten oder nicht. War dies der Fall, so wurde die Brechkraft der Zwischenlinse (durch Kopplung und gemeinsame Erregung mit der Objektivlinse) wieder erhöht und der Kristall bei 141 000facher Vergrößerung so genau wie möglich scharf gestellt und das Elektronenbild photographiert. Die abgebildeten Netzebenen selbst konnten auf dem Leuchtschirm nicht beobachtet werden.

Um die größtmögliche Stabilität der Objektlage zu erreichen, wurde, wie schon betont, mit sehr schwachen Elektronenstrahlintensitäten gearbeitet. Dies hatte weiterhin den Vorteil, daß die sogenannte Verschmutzung, über die noch ausführlich berichtet wird, vermindert wurde, und die Objekte nicht so schnell zerstört wurden, was bei den Phthalocyaninen bei etwas höherer Belastung durchaus möglich war. Bei Tremolit und Chrysotil war diese Gefahr nicht so groß. Die Strahlstromintensität am Objekt betrug durchschnittlich $10^{-3}A/cm^2 = 10^{-5}/uA/ /u^2$.

Ferner wurde fast ausschließlich mit dem Feinstrahlkondensor gearbeitet, der in der schon beschriebenen Weise geschaltet war. Dabei wurde ein Strahlquerschnitt von ca. 10 /u am Objekt erreicht. Diese begrenzte Ausleuchtung des Objekts verminderte ebenfalls dessen thermische Belastung und trug dadurch auch zu einer weitgehenden Stabilität desselben bei.

Der Astigmatismus des Objektivs wurde mit dem am Mikroskop befindlichen Stigmator so weit wie möglich korrigiert; trotzdem war nicht zu verhindern, daß manchmal durch die Aperturblende - auch nach gründlicher Säuberung derselben - ein zusätzlicher Astigmatismus verursacht wurde. Die Erfahrung zeigte aber, daß ein nicht zu starker Astigmatismus die Abbildung der Netzebenen nicht verhinderte. Ein Astigmatismus macht sich ja in der Weise bemerkbar, daß zwei zueinander senkrechte Objektkanten im Bild - z.B. die entsprechenden Ränder eines Loches in einer Folie - nicht gleichzeitig, sondern nur bei zwei verschiedenen Linsenströmen scharf gestellt werden können. Zur Scharfstellung von einer Netzebenenschar genügte daher die richtige Fokussierung in der Richtung der Netzebenenschar.

Wie im vorigen Kapitel bereits ausgeführt wurde, wurden die Elektronenbilder auf Kranz-Feinkorn-Platten (6,5 x 9 cm) aufgenommen. Die Entwicklung dieser Platten erfolgte mit Atomal-Tankentwickler. Bei einer Vergrößerung von ca. 141.000 : 1 wurden die Elektronenbilder gewöhnlich mit Belichtungszeiten von 1 Minute aufgenommen. Die hohe Vergrößerung wurde benutzt, um die Körnigkeit der Photoschicht weitgehend auszuschalten, obwohl dabei der Nachteil kleiner Bildausschnitte in Kauf genommen werden mußte.

3.13 Vergrößerungsbestimmungen und Eichung der Kleinfeldbeugungseinrichtung des Elmiskop I

Um den Abstand der sichtbar gemachten Netzebenen möglichst genau angeben zu können, wurde eine direkte Vergrößerungsbestimmung des Elmiskop I für die höchste Normvergrößerung, die nach den Angaben des Werkes 162.000 : 1 betragen sollte, gemacht. Eine mit Tremolitkristallen präparierte Blende wurde im Lichtmikroskop mikrophotographisch aufgenommen. Bei der gleichen Vergrößerung

wurde auch ein Objektmikrometer mit 10 /u Teilstrichabstand photographiert. (Abb. 10a$^+$, b$^+$)

Dann erfolgte die Aufnahme des gleichen Präparatbereichs bei stufenweise steigenden elektronischen Vergrößerungen. (Abb. 10c,$^+$ d,$^+$ e,$^+$ f$^+$) In Abb. 10f$^+$ sind Netzebenen sichtbar; diese Aufnahme wurde mit der höchstmöglichen Normvergrößerung des Elmiskop I gemacht. Durch aufeinanderfolgende Ausmessungen entsprechender Strecken in den einzelnen Aufnahmen ergab sich eine Gesamtvergrößerung von Abb. 10f$^+$ zu 422.000. Da alle Aufnahmen photographisch 3 mal nachvergrößert worden waren, betrug die elektronische Vergrößerung bei dieser Aufnahme 141.000 : 1. Für die Ausmessung dieser Vergrößerung war wesentlich, daß nur wirkliche Kristallkonturen dabei benutzt wurden und keine Verschmutzungsränder, da sich letztere laufend ändern. Das Projektiv war bei Abb. 10f$^+$ normgerecht eingestellt. Nach dieser Vermessung ergab sich der Abstand der in Abb. 10f$^+$ sichtbaren Netzebenen von Tremolit zu 9,1 A. Der Fehler dieser Messung beträgt nicht mehr als $\pm$ 5 %.

Die Eichung der Kleinfeldbeugungseinrichtung des Elmiskop I erfolgte mit MoO_3, von dem die Gitterkonstanten und Elektronenbeugungsdiagramme bereits bekannt waren. MoO_3 wurde in Form von sehr dünnen Kristallplättchen aus dem Verbrennungsrauch von Mo mit der Objektträgerblende aufgefangen. Die in der Plättchenebene liegenden beiden Gittertranslationen betragen 3,66 und 3,92 A und stehen senkrecht zueinander. Abb. 1$^+$ brachte bereits eine Beugungsaufnahme eines solchen Kristallplättchens. Für den Faktor r.d aus (2) ergab sich bei Projektivpolschuh III 20,6 (mm.A).

Bei Ni-Phthalocyanin wurde der Abstand der für die Abbildung in Frage kommenden Netzebenen direkt durch eine Simultanbeugung von MoO_3 und Ni-Pthtalocyanin bestimmt. (Abb. 11a, b$^+$). Daraus ergab sich für den Abstand der den engsten Reflexen im Beugungsbild entsprechenden Netzebenen des Ni-Phthalocyanins 10,4 A.

Die Genauigkeit bei der Bestimmung von Netzebenenabständen aus Kleinfeldbeugungsdiagrammen hing davon ab, wie genau die Einstellung der Zwischenlinse und des Objektivs, sowie die des Projektivs reproduziert wurde. Diese Einstellungen waren nur bis zu einem gewissen Grade reproduzierbar, weil sie mit Rücksicht auf die Haltbarkeit der Präparate und der wachsenden Verschmutzung möglichst schnell erfolgen mußten. Daher betrug die Genauigkeit bei der Bestimmung der Netzebenenabstände nur ca. $\pm$ 5 %.

3.2 Elektronenoptische Bilder von Netzebenenscharen

3.21 Nickel- und Kupferphthalocyanin

Die Gruppe der Metallderivate des Phthalocyanin, zu denen neben

mehreren anderen auch Ni- und Cu-Phthalocyanin gehören, zeichnet sich durch einen für organische Substanzen außergewöhnliche hohen Sublimationspunkt aus (570 - 580°C). Die Kristallstruktur von Ni- und Cu-Phthalocyanin ist monoklin; die Gitterkonstanten der beiden Substanzen unterscheiden sich nur wenig: a = 19,9 (19,6), b = 4,7 (4,79), c = 14,9 (14,6), ß = 121,9° (120,6°) [9]. Die Werte für a,b,c, sind in A angegeben, und die in den Klammern aufgeschriebenen Werte gelten für Cu-Phthalocyanin. Eine Skizze der Elementargitterzelle gibt Abb. 12a wieder. Sie enthält zwei Moleküle, deren Gestalt in Abb. 12b angegeben ist. Die zentrale Cu- bzw. Ni-Atome haben die Positionen (ooo) und 1/2 1/2 o. Ni- und Cu-Phthalocyanin lag bei den Untersuchungen in Form von sehr flachen Kristallnadeln vor, deren Habitus auch in Abb. 12b angegeben ist. Wenn ein solcher Kristall mit seiner breiten Fläche auf einer ebenen Unterlage, z.B. einer über eine Objektträgerblende gespannten Folie aus Formvar liegt, bilden die Netzebenen $20\bar{1}$, (die in Abb. 12a eingezeichnet sind) mit der Unterlage einen Winkel von 80° und weichen daher von der Strahlrichtung nur um 10° ab, wobei angenommen wird, daß die Strahlrichtung senkrecht zur Oberfläche der Blende verläuft. Abb. 13 und 14 zeigen Beugungsdiagramme, wie sie von einigen Ni- und Cu-Phthalocyanin-Einkristallen zu erhalten waren. Die dem Primärstrahl am nächsten gelegenen Reflexe (Abb. 13) sind bezüglich der Intensität und des Beugungswinkels symmetrisch. Sie entsprechen beim Ni-Phthalocyanin einem Netzebenenabstand von 10,4 A, der durch die Simultanbeugung von MoO_3 und Ni-Phthalocyanin direkt bestimmt wurde. Dieser Abstand liegt dem aus den oben genannten Abmessungen der Elementargitterzelle errechneten Abstand von 9, 76 A der Netzebenen $20\bar{1}$ bzw. $\bar{2}01$ am nächsten, und die entsprechenden Reflexe wurden daher mit $20\bar{1}$ bzw. $\bar{2}01$ indiziert. Das gleiche gilt für das Beugungsdiagramm des Cu-Phthalocyanin. Die nicht mehr in die Fehlergrenzen von $\pm$ 5 % fallende Abweichung der durch die Simultanbeugung bestimmte Werte von den Werten der Röntgenstrukturanalyse konnte bisher nicht erklärt werden. Die eindeutige Indizierung der anderen Reflexe dürfte, wie die Erfahrung gezeigt hat, ziemlich schwierig sein, weil angenommen werden muß, daß die sehr dünnen Kristallplättchen meist verbogen oder sogar geknickt sind, so daß die einzelnen Reflexe evtl. in ganz verschiedenen Bereichen des Kristalls mit etwas anderen Orientierungen zum Primärstrahl entstehen. In Abb. 13 deutet der gestrichelte Kreis die Lage der Aperturblende (50 /u ϕ) an, und es geht daraus hervor, daß die Interferenzstrahlen $20\bar{1}$ und $\bar{2}01$ sowie ihre 2. Ordnungen bei der elektronischen Abbildung mitwirken, womit die Voraussetzungen für die Sichtbarmachung dieser Netzebenen gegeben sind. Abb. 15a $^{+}$, b bringt die Aufnahme eines elektronischen Bildes von Netzebenen des Ni-Phthalocyanins und eine Ausschnittvergrößerung davon. Der Abstand der

streifenförmigen Abbilder der Netzebenen beträgt 10,4 A (aus Vergrößerung bestimmt). Durch die elektronische Abbildung wird also ein bestimmter Teil des Kristallgitters sichtbar gemacht, und zwar gerade die Netzebenenschar, deren zugehörige Beugungsstrahlen bei der Abbildung mitwirken. Die parallel zur Strahlrichtung gelegenen Netzebenen erscheinen im Bild als periodisch aufeinander folgende Streifen. Es kann aber bisher noch nicht gesagt werden, an welcher Stelle in diesem Streifenbild die effektiven Atomebenen liegen, ob z.B. längs der dunklen oder der hellen Streifen oder längs einer dazu parallelen Ebene dazwischen.

Wie aus Abb. 15 zu ersehen ist, ist der Kristall nicht völlig fehlerlos und eben aufgebaut; denn die Netzebenen werden nur an bestimmten Stellen des Kristalls sichtbar, und am Rande dieser Stellen treten Unregelmäßigkeiten auf. An anderen Stellen werden überhaupt erst keine Netzebenen sichtbar. Die $20\bar{1}$-Netzebenen von Cu-Phthalocyanin konnten in ähnlicher Weise sichtbar gemacht werden.

Beim Cu-Phthalocyanin wurden aber noch andere nahe beim Primärstrahl liegende Beugungsreflexe gefunden. (Abb. 16a, b)$^{+}$. In Abb. 16a^{+}, b^{+} ist sowohl das Beugungsbild als auch das elektronische Bild der das Beugungsbild erzeugenden Kristalle zu sehen. Im Beugungsbild gibt es neben den $20\bar{1}$-Reflexen noch zwei näher am Primärstrahl liegende Reflexe, die einem Netzebenenabstand von 12,1 A entsprechen. Sie wurden durch Abbeugung des Elektronenstrahls an dem schmaleren Kristall verursacht, wie durch Abdecken des anderen Kristalls mit der Selektorblende festgestellt wurde. Wird angenommen, daß es sich bei diesem Kristall um die gleiche Modifikation (gleiche chemische Substanz mit anderen Gitterkonstanten) wie bei den anderen Kristallen handelt, so liegt der Abstand von 12,1 A dem Abstand der Netzebenen 001 mit 12,55 A am nächsten. Wenn die Reflexe mit 001 bzw. $00\bar{1}$ indiziert werden müssen, kann der schmale Kristall im Bild aber nicht die gleiche Tracht besitzen wie der breite. Bei diesem ist nämlich die breite Fläche, mit der er aufliegt, die 001-Ebene. (Abb.12b) Einigen anderen elektronenoptischen Aufnahmen konnte ebenfalls entnommen werden, daß Cu-Phthalocyanin nicht immer die Tracht besitzt wie sie in der Literatur [9] angegeben wird.

Nach UYEDA und SUITO [10] gibt es noch eine ganz andere Modifikation von Cu-Phthalocyanin. Sie entsteht, wenn eine Lösung von Cu-Phthalocyanin in konzentrierter Schwefelsäure in ein großes Volumen destilliertes Wasser gegossen wird. Diese Modifikation kann aber hier nicht vorgelegen haben, weil die benutzten Cu-Phthalocyanin-Kristalle durch Sublimieren hergestellt wurden.

Im Verlauf der Untersuchungen wurde das Auftreten der Reflexe 001 bzw. $00\bar{1}$ häufiger beobachtet als das von $20\bar{1}$ bzw. $\bar{2}01$-Reflexen. Ebenso gelang auch die Sichtbarmachung der entsprechenden Netzebenen häufiger. Abb. 17a^{+}, b geben solche Aufnahmen wieder. Der Netzebenenabstand beträgt hier 12,4 A.

In einigen Beugungsdiagrammen mit den 001-Reflexen traten zwischen den verschiedenen Ordnungen dieser Reflexe noch zusätzliche Reflexe, die einem Netzebenenabstand von 22,6 A entsprachen, auf (Abb. 18)$^{+}$. Sie sind mit den bekannten kristallographischen Daten von Cu-Phthalocyanin nicht vereinbar. Nach einer Zeit der Elektronenbestrahlung verschwanden sie, so daß nur noch die 001-Reflexe übrig blieben. Die entsprechende Erscheinung konnte auch im elektronischen Bild beobachtet werden: Auf zwei Aufnahmen, die nacheinander mit einigen Minuten Zwischenzeit gemacht wurden, waren zuerst weite Streifenabstände (22,6 A) vorhanden. Auf der zweiten Aufnahme waren dann nur noch Streifen mit dem halben Abstand sichtbar.

Der Effekt kann durch eine Doppelabbeugung verursacht worden sein, sofern es sich um zwei übereinander liegende Kristalle gehandelt hat. Dies kann aber an Hand der Elektronenbilder nicht eindeutig entschieden werden.

STABENOW hat ähnliche Beobachtungen bei der Elektronenbeugung an zwei übereinander liegenden MoS_2-Einkristallplättchen gemacht.[11] Er fand bestimmte durch Minima der potentiellen Energie ausgezeichnete Orientierungen der beiden Kristalle zueinander. Solche Minima bilden sich aus, wenn die an der Oberfläche eines MoS_2-Einkristalls hexagonal angeordneten Schwefelatome soweit wie möglich in Atommulden der ebenso besetzten Oberflächennetzebene des anderen Kristalls zu liegen kommen. Das absolute Minimum entspricht der gleichen Orientierung beider Schichten. In diesem Fall würde das Beugungsbild mit dem eines Einkristalls identisch sein. In allen anderen Fällen traten zusätzliche Interferenzreflexe auf, die sich quantitativ aus den bevorzugten Orientierungen der beiden übereinanderliegenden Kristalle zueinander erklären ließen. Dieser Effekt wird mit Moiré bezeichnet, und er kann auch noch unter anderen Bedingungen auftreten.[12, 13]

Eine quantitative Erklärung des Effektes bei Cu-Phthalocyanin ließ sich nicht geben, weil die kristallographische Orientierung gerade bei den Kristallen, bei denen die 001-Reflexe mit Zwischenreflexen auftraten, nicht geklärt werden konnte.

Es wurde die Frage untersucht, wie weit der Winkel zwischen Netzebene und einfallendem Strahl von einem optimalen Wert abweichen durfte, ohne daß der Kontrast bei der Sichtbarmachung der Netzebe-

nen allzu stark abnahm. Ein Einkristall aus Cu-Phthalocyanin, dessen 001-Netzebenen sich in Interferenzstellung befanden, wie mit Hilfe der Kleinfeldbeugung festgestellt wurde, wurde bei 141.000-facher Vergrößerung photographiert. Dann wurde das gesamte Präparat mit der Stereoeinrichtung des Elmiskop I um ca. 3^{o} geneigt. Dabei betrug der Kippwinkel um eine Achse parallel zu den Netzebenen keinesfalls mehr als 3^{o}; wahrscheinlich sogar weniger. Nach dieser Neigung wurde der Kristall noch einmal photographisch aufgenommen. (Abb. 19a, b)$^{+}$. In Abb. 19a^{+} sind die Netzebenen nur in einem begrenzten Bereich des Kristalls sichtbar. Dieser Bereich hatte sich nach der Neigung des Präparats verlagert. Daraus muß geschlossen werden, daß der Kristall gebogen oder geknickt war, weshalb die BRAGGsche Interferenzbedingung immer nur in einem begrenzten Teil des Kristalls erfüllt war. Daraus folgt, daß der Spielraum für den Winkel zwischen den sichtbar zu machenden Netzebenen und dem einfallenden Strahl nicht allzu groß ist, wenn die Netzebenen noch mit genügend starkem Kontrast abgebildet werden sollen. Im vorliegenden Fall ist der Spielraum für diesen Winkel sicher kleiner als 3^{o}.

Der BRAGGwinkel $\vartheta/2$ ergibt sich nach (1) für 80 KV und den Netzebenenabstand d_{001} = 12,55 A zu $0,1^{o}$ (= 0,0017 im Bogenmaß). Es gibt für den Kristall zwei nur um $0,2^{o}$ unterschiedliche Orientierungen, bei denen die Achse des Elektronenstrahls der Apertur 0,005 diesen Winkel mit der Netzebenenschar 001 einschließt. Bei parallelem Einfall beträgt die Abweichung von beiden Stellungen nur $0,1^{o}$, und diese Orientierung ist auch diejenige, die auf Grund der Symmetrie bezüglich der Interferenzintensitäten 001 und $00\bar{1}$ am häufigsten beobachtet wurde. Für die Sichtbarmachung der Netzebenen stellte sie die optimale Orientierung dar, wie die Erfahrung gezeigt hat. In Abb. 19a^{+}, b^{+} findet sich zwischen den Bereichen guter Sichbarkeit der Netzebenen ein Bereich mit unregelmäßigem Gitter. Abb. 19c^{+} zeigt davon eine weitere Nachvergrößerung. Neben Unregelmäßigkeiten ist eine Verbiegung einzelner Netzebenen erkennbar.

Wenn auch die Sichtbarmachung von Netzebenen des Cu- und Ni-Phthalocyanins gelungen ist, so gab es bei diesen Substanzen doch eine Erscheinung, welche eine große Ausbeute an gelungenen Aufnahmen von Netzebenen verhinderte. (Die Ausbeute betrug unter optimalen Bedingungen 40-50 %). Es wurde nämlich folgende Beobachtung gemacht: Wenn ein Kristall mit einem Beugungsbild gefunden worden war, welches den Forderungen für die Sichtbarmachung von Netzebenen genügte, so nahm die Intensität der entscheidensten Beugungsreflexe mit zunehmender Bestrahlungszeit (Zeit, während der der Kristall der Belastung durch den Elektronenstrahl ausgesetzt war) schnell ab, so daß nach einigen Minuten diese Reflexe auf dem

Leuchtschirm kaum noch zu sehen waren, und dementsprechend auch die Sichtbarmachung der Netzebenen nicht mehr möglich war. Das äußere geometrische Bild des Kristalls blieb erhalten. Daher mußten die Aufnahmen des Elektronenbildes und des entsprechenden Beugungsbildes immer sehr rasch aufeinander folgen, was für eine gute Fokussierung sehr hinderlich war. Nach zwei Aufnahmen, von denen jede allein schon 1 Min. Belichtungszeit erforderte (dazu kam dann noch eine Vorbestrahlung beim Einstellen von ebenfalls ca. 1 Min.), war der Kristall meist nicht mehr zu gebrauchen.

Der Effekt kann evtl. nach MENZEL und MENZEL-KOPP [14] auf die Erwärmung des Kristalls durch den Elektronenstrahl zurückgeführt werden. Diese ist mit einer Verstärkung der Gitterschwingungen verbunden, und letztere verursachen eine Intensitätsabnahme der Beugungsreflexe.

Aus diesen Gründen, und um die Netzebenen auch bei anderen Kristallen abzubilden, wurde nach Kristallen gesucht, die mit dem Elektronenstrahl längere Zeit belastet werden konnten, ohne dabei eine nachteilige Änderung zu erfahren. Eine solche Substanz wurde in dem Mineral Tremolit gefunden.

3.22 Tremolit

Tremolit ist ein Silikat, das zur Gruppe der Amphibole gehört. Das hier benutzte Mineral wurde in Campolungo in der Schweiz gefunden. Wie bei allen Silikaten besteht das Grundgerüst der Amphibole aus SiO_4-Tetraedern, die hier eine Bandstruktur [15] bilden und in der Weise miteinander verkettet sind, wie es durch Abb. 20 dargestellt wird. Tremolit hat die chemische Zusammensetzung $H_2Ca_2Mg_5(SiO_3)_8$ und bildet ein monoklines Gitter. Die Abmessungen der Elementarzelle (Abb. 21) sind: a = 9,78 A, b = 17,8 A, c = 5,26 A, ß = 73,97°. Abb. 22$^+$ zeigt die auf die c-Achse projizierte Struktur von Tremolit. In Richtung der c-Achse laufen durch die Elementarzelle 8 SiO_4-Tetraederketten, von denen je zwei enger miteinander in Verbindung stehen. Dazwischen liegen die Ca- und Mg-Atome sowie die OH-Gruppen, die die Bindungen zwischen den einzelnen Ketten herstellen. Bei der Elektronenbeugung an Tremoliteinkristallen traten vorwiegend 3 verschiedene Beugungsdiagramme auf. Eines davon hatte hexagonale Struktur (Abb. 23)$^+$. In diesem Fall gelangten die Beugungsstrahlen mit den kleinsten Beugungswinkeln gerade noch durch die Aperturblende und konnten so bei der Abbildung mitwirken. Sie entsprachen Netzebenenabständen von ca. 4,5 A. Diese Kristalle waren sehr dünn und plättchenförmig. Aber die Sichtbarmachung der entsprechenden Netzebenen ist bisher nicht gelungen. Vermutlich wurden die Beugungsstrahlen durch den Rand der Aperturblende zu sehr gestört. Ein anderes Beugungsbild zeigte ebenfalls Reflexe, die einem Netzebenenabstand von ca. 4,5 A entsprachen, aber hier wa-

ren jeweils nur 2 Reflexe vorhanden, die bei der Abbildung mitwirkten. Sie lagen sich diametral gegenüber. Auch die diesen Reflexen entsprechenden Netzebenen konnten bisher nicht sichtbar gemacht werden.

In den ebenfalls an Tremolit-Einkristallen erzeugten Beugungsbildern, die in Abb. 24a$^+$, b$^+$ wiedergegeben werden, entsprechen die Reflexe mit dem kleinsten Abstand vom Primärstrahl einem Netzebenenabstand von 8,75 A. Sie liegen weit genug vom Rande der Aperturblende entfernt (Abb. 24b)$^+$, um durch diesen keine Störung mehr zu erleiden.

In den elektronischen Aufnahmen von Kristallen mit solchen Beugungsdiagrammen werden Netzebenen sichtbar. (Abb. 25a, b, c)$^+$. Ihr Abstand beträgt 8,85 A (Abb. 25a)$^+$. (Die Netzebenen sind besser zu erkennen, wenn das Bild unter möglichst kleinem Winkel in Richtung der Streifen betrachtet wird. Dabei erfolgt durch das Auge eine Integration längs des einzelnen Streifens, so daß Unregelmäßigkeiten nicht so sehr ins Gewicht fallen).

Die in der Abb. 24a$^+$ eingezeichneten Indizierungen erfolgten durch Vergleich mit der Röntgenstrukturanalyse [15]. Danach kommt die Netzebenenschar 020 mit dem Abstand 8,9 A dem Abstand der hier sichtbaren Netzebenen von 8,7 A am nächsten. Da auch noch die Netzebenenschar 110 mit einem Abstand von 8,18 A in der Nähe liegt, wurden je 5 Beugungsdiagramme und Aufnahmen von elektronischen Bildern der Netzebenen vermessen. Aus den Beugungsdiagrammen ergab sich der Mittelwert 8,7 ± 0,2 A und aus den elektronischen Bildern 8,9 ± 0,2 A. Unter diesen Umständen wurden die bei Tremolit sichtbar gemachten Netzebenen mit 020 indiziert.

Wie aus Abb. 22$^+$ zu entnehmen ist, liegen die in den elektronischen Bildern sichtbaren Netzebenen parallel zu den SiO_4-Tetraederketten, und zwar ist die von je zwei Netzebenen begrenzte Schicht zwei SiO_4-Tetraederketten dick. Bei der Abbildung mit dem EM verläuft der Elektronenstrahl parallel zu dieser Schicht, so daß im Bilde an der Stelle der Streifen je zwei SiO_4-Tetraederketten liegen. Es muß wieder offen bleiben, ob sich diese Ketten an den hellen oder dunklen Streifen oder an den Übergängen zwischen beiden befinden.

Am Rande des Kristalls in Abb. 25a$^+$ sind keine Streifen mehr zu sehen. Der graue Randstreifen ist eine Materieschicht, die während der Elektronenbestrahlung auf den Kristall aufgewachsen ist (Verschmutzung). Der schmale dunkle Saum am äußeren Rande dieser Schicht ist auf Fresnelsche Beugung der Elektronen zurückzuführen. Die Aufnahme ist daher leicht überfokussiert. In der linken unteren Ecke des in Abb. 25a$^+$ sichtbaren Kristalls ist ein Stück des Kristalls herausgebrochen. Ein Rest des Bruchstücks, dessen Netzebenen mit denen des Hauptkristalls einen Winkel von ca. 15° bilden,

ist noch zu erkennen. Beim Zermörsern der Kristalle entstanden auch Kristallite, deren Kanten nicht parallel zu den Netzebenen 020 verliefen. In Abb. 26$^+$ sind bei einem solchen Kristallit an der Kante Kristallstufen von zwei oder mehreren Netzebenenhöhe sichtbar.

Die Abb. 27 a$^+$, b$^+$, c zeigen die Übersichtsaufnahme und Ausschnittsvergrößerungen eines schichtförmig aufgebauten Tremolit-Einkristalls. Die Schichtdicke nimmt von der Mitte zu den Seiten hin vermutlich stufenweise ab. In den durchstrahlbaren Gebieten, besonders an einigen Randstellen, sind Netzebenen sichtbar. Von besonderem Interesse ist der in Abb. 27 b$^+$ u. c nachvergrößerte Teil des Kristalls. Hier sind dicht beieinander sowohl regelmäßige als auch gestörte Bereiche des Kristallgitters, soweit es durch die Netzebenenschar 020 repräsentiert wird, zu erkennen. Die Störungen erfolgen durch vollständige (im Bild mit 1 u. 2 bezeichnet) und unvollständige (3) Stufenversetzungen, die für die Fälle 1 und 3 in Abb. 27 c herausgezeichnet sind. Da die SiO_4-Tetraederketten parallel zu der Netzebenenschar 020 liegen, bedeuten die im Bild sichtbaren Versetzungen, Versetzungen dieser Ketten.

An einer Stelle (x in Abb. 27a$^+$) sind bogenförmige Schlieren zu sehen. Schlieren entstehen in elektronenmikroskopischen Bildern von Kristallen immer dann, wenn durch eine Verbiegung des Kristallgitters die BRAGGsche Interferenzbedingung nur an einigen begrenzten Stellen für eine Netzebenenschar erfüllt ist. Werden die dabei entstehenden Beugungsstrahlen durch die Aperturblende abgefangen, so erscheinen die entsprechenden Ursprungsgebiete dieser Strahlen im Bild dunkel. Bei den in Abb. 27 a$^+$ sichtbaren periodischen Schlieren handelt es sich vermutlich um eine wellenförmige Verbiegung des Kristalls. Da die Sichtbarkeit der Netzebenenschar 020 dabei nicht verhindert wird, kann die Verbiegung nicht in diesen Netzebenen liegen.

In der Aufnahme eines elektronischen Bildes von (wahrscheinlich) mehreren Einkristallplättchen (Abb. 35 c)$^+$ ist neben den Netzebenen 020 noch eine Überstruktur sichtbar. Es sind dies Streifen mit Abständen von 116,2 A und 36,4 A. Diese Erscheinung wird mit Moiré bezeichnet. Ein Beispiel etwas anderer Art wurde schon bei Cu-Phthalocyanin gefunden.

Ein Moiré kann immer dann auftreten, wenn zwei gleichartige Gitter gegeneinander verdreht übereinander liegen. (Abb. 28)

Der Abstand D der dabei entstehenden Moireestreifen berechnet sich aus

(10) $$D = \frac{d}{2 . \sin \alpha/2}$$

worin d den Netzebenenabstand und α den Drehwinkel bedeutet. Mit

den im Bilde erscheinenden Streifenabständen folgt nach dieser Formel für die Drehwinkel 4,4° (D = 116,2 A) und 14,0° (D = 36,4 A). d wurde mit 8,9 A eingesetzt.

Bei eingehender Betrachtung der Abb. 35c ist zu erkennen, daß die Netzebenen in Teil 2 und 3 verschiedene Richtungen haben, wobei der Richtungsunterschied ca. 4° beträgt. Daraus kann gefolgert werden, daß es sich bei Teil 2 und 3 um verschiedene teilweise übereinander liegende Kristallplättchen handelt, die an der Stelle, wo sie übereinander liegen, die Moiréstreifen mit dem Abstand von 116,2 A erzeugen. Dies wird auch durch das Beugungsbild des in Abb. 35+ gezeigten Objektsbereichs bestätigt. (Abb. 29). Hier sind die 020-Reflexe sowie ihre zweiten Ordnungen sehr verbreitert und zwar so, als ob es je zwei Reflexe mit den gleichen Beugungswinkel aber etwas verschiedener azimutaler Richtung wären. Werden die länglichen Reflexe durch zwei sich im Primärreflex schneidende Geraden so eingeschlossen, daß diese die Reflexe an den schmalen Enden tangieren, so ergibt sich zwischen den beiden Geraden ein Winkel von ca. 10°. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß es sich bei diesen Reflexen um je zwei Reflexe handelt, deren azimutale Winkel um 4,4° differieren. Würden diese Geraden nämlich durch die Zentren der Reflexe gelegt, so betrüge der von ihnen eingeschlossene Winkel sicher nicht mehr als die Hälfte des oben angegebenen Winkels von 10°. Somit wäre die Ursache für die Moiréstreifung mit einer Periode von 116,2 A gefunden.

Im Beugungsbild sind aber noch zwei weitere Reflexe sichtbar, die offensichtlich die zweiten Ordnungen zu 020-Reflexen sind, welche allerdings selbst nicht intensiv genug waren, um im Beugungsbild sichtbar zu sein. Ihre Richtung schließt mit dem einen Paar der Doppelreflexe einen Winkel von 15° ein. Dadurch würde dann auch das Auftauchen der Moireestreifen mit 36,4 A Abstand erklärt werden.

Es ist also noch ein drittes Kristallplättchen vorhanden, welches mit einem der beiden anderen die betreffenden Moireestreifen erzeugt. Der Unterschied zwischen dem theoretischen und dem wirklich vorhandenen Winkel von 1° wiegt nicht allzu schwer, weil die Ausmessung des Winkels wegen der nicht genau festzustellenden Lage der dicht beieinander liegenden Reflexe nur ungenau möglich ist.

3.32 Chrysotil

Gewöhnlicher Asbest besteht zu 90% aus Chrysotil. Für die Untersuchungen stand Chrysotil aus Betschuanaland/Afrika zur Verfügung. Asbest bzw. Chrysotil ist bekanntlich ein sehr faseriges Material, dessen einzelne Fasern nur einen Durchmesser von ca. 1000 A haben. Aus diesem Grunde war es auch sehr schwer, die eigentliche Struktur des Chrysotils aus Röntgenbeugungsaufnahmen zu bestimmen, weil nur Aufnahmen von ganzen Bündeln solcher Fasern gemacht werden konnten. Erst in den letzten Jahren wurde die Struktur

von Chrysotil eindeutig erkannt [16, 17], und die hier gelungene Sichtbarmachung von Netzebenen des Chrysotils stellt eine Bestätigung dieser Erkenntnis dar.

Chrysotil gehört ebenfalls zu den Silikaten und hat die chemische Formel $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Im Gegensatz zu der ursprünglichen Annahme [18], daß Chrysotil den Amphibolen sehr nahe verwandt sei und sich ebenfalls aus SiO_4-Tetraederketten aufbaut, ist heute bekannt, daß Chrysotil eine Schichtstruktur mit Si_2O_5-Netzen besitzt. Der faserige oder fibrillenartige Aufbau wird dadurch bedingt, daß die Kristallschichten nicht eben, sondern zylindrisch oder spiralig gerollt sind. Die einzelnen Fasern des Chrysotil bestehen daher aus röllchenförmigen Einkristallen. Wird von der Krümmung abgesehen, so hat die Elementarzelle folgende Gitterkonstanten: a = 5,33 A, b = 9,1 A, c = 7,33 A, ß = 93,27°. Diese Gitterkonstanten werden für den Chrysotil von NATAL angegeben. [16] Für den hier verwendeten Chrysotil ist ß = 90°, es handelt sich daher um den auch in der Literatur erwähnten Orthochrysotil; sonst finden sich in der Literatur keine Angaben über den Chrysotil von Betschuanaland. Die Beugung von Röntgenstrahlen an röllchenförmigen Einkristallen haben sowohl JAGODZINSKI und KUNZE als auch WHITTAKER [16, 17] berechnet. Es wurde dabei Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Ergebnissen gefunden. Während sie aber nur Beugungsaufnahmen von ganzen Bündeln solcher Chrysotilfasern machen konnten, war es mit dem Elmiskop I möglich, das Elektronenbeugungsdiagramm von einer einzelnen Chrysotilfaser aufzunehmen. Eine solche Aufnahme ist in Abb. 30a einer Röntgenbeugungsaufnahme (Abb. 30b) von JAGODZINSKI und KUNZE gegenübergestellt. Die Beugungsbilder zeigen sehr starke Ähnlichkeit miteinander. Quantitative geometrische Übereinstimmung kann nicht ohne weiteres erwartet werden, da es sich um Chrysotile verschiedener Herkunft handelt und die Beugung einerseits mit Elektronen von 80 KV und einer Wellenlänge von ca. 0,05 A und andererseits mit Röntgenstrahlen sehr viel größerer Wellenlänge erzeugt wurde. Aber die Elektronenbeugungsaufnahme beweist wegen ihrer Ähnlichkeit mit dem durch die Rechnung bestätigten Röntgenbeugungsbild eines ganzen Bündels von Chrysotilfasern die Richtigkeit der Voraussetzung für die Rechnung, nämlich die röllchenförmige Struktur des Chrysotil.

Im elektronischen Beugungsbild liegen zwei isolierte Reflexe so nahe am Primärstrahl, daß sie durch die Aperturblende nicht abgefangen werden. Sie entsprechen einem Netzebenenabstand von 7,17 A und können durch Vergleich mit der Röntgenstrukturanalyse mit 001 indiziert werden. Die Voraussetzung für die Sichtbarmachung der entsprechenden Netzebenen ist also gegeben. In Abb. 31 ist die Röllchenstruktur schematisch skizziert. Es ist ein aufgeschnittenes Röllchen und ein Querschnitt senkrecht zur Röllchenachse zu sehen. Die Elementarzellen sind angedeutet. Die 001-Ebenen sind zu Zylindermänteln zusam-

mengebogen und die 010-Ebenen durchsetzen fächerförmig die Röllchenachse. Fällt der Elektronenstrahl senkrecht zur Faserachse ein, so ist zum Rande des Röllchens hin mit wachsendem Krümmungsradius eine zunehmende Anzahl von Elementarzellen mit den 001-Ebenen annähernd gleichmäßig parallel zum Elektronenstrahl orientiert. Zur Mitte des projizierten Faserbildes hin sind schließlich gar keine 001-Ebenen mehr parallel zum Elektronenstrahl - dafür aber die 010-Ebenen. Die 010-Interferenzen werden aber offensichtlich wegen der starken Absorption in der Mitte nicht mehr wirksam.

Abb. 32 + zeigt eine Übersichtsaufnahme einer Chrysotilfaser und Abb. 33 + eine Ausschnittvergrößerung davon. Die im Mikroskop aufgewachsene Materieschicht am Kristallrand ist deutlich sichtbar. Ebenso eine Struktur in dieser aufgewachsenen Materieschicht auf der Folie. Innerhalb des Kristalls selbst ist die Andeutung von einigen Netzebenen zu erkennen, wie erwartet, aber nur in den Randbezirken der Faser. Sie haben einen Abstand von 7,2 A. Da die sichtbaren Netzebenen nur von wenigen Elementarzellen gebildet werden, ist der relativ geringe Kontrast verständlich.

4 BERECHNUNG DER INTENSITÄTSVERTEILUNG DES ELEKTRONENSTROMS IN DER AUSTRITTSFLÄCHE EINES DURCHSTRAHLTEN KRISTALLS

4.0 Problemstellung

Bei den bisher erzielten Abbildungen von Netzebenenscharen handelte es sich um solche mit relativ großen Netzebenenabständen ($d \geqslant 7$ A). Die zugehörigen Beugungswinkel betrugen nur wenige zehntel Grad. Aus der weitgehenden Symmetrie der Beugungsbilder der Kristalle, bei denen die Abbildung von Netzebenen erfolgte, wurde geschlossen, daß die Einstrahlung in diesen Fällen nahezu parallel zur Netzebenenschar erfolgt war. Wegen des geringen BRAGG-winkels wurde der Primärstrahl simultan in zwei zueinander symmetrische Richtungen abgebeugt. (Vergl. S. 43). Dabei muß mit einer evtl. starken gegenseitigen Beeinflussung der beiden Beugungsstrahlen gerechnet werden. Unter diesen bisher theoretisch nicht näher untersuchten Umständen schien es ratsam, den Kontrast im elektronischen Bild der Netzebenenschar wenigstens für einen Fall abzuschätzen. Diese Abschätzung erfolgte für den speziellen Fall eines Einkristalls aus Ni-Phthalocyanin, indem die Intensitätsverteilung des Elektronenstroms im Kristall und in seiner Austrittsfläche unter vereinfachenden Annahmen berechnet wurde. Die Rechnung wurde mit Hilfe der dynamischen Theorie der Elektroneninterferenzen nach einer Methode von NIEHRS durchgeführt. Es wurde angenommen, daß die Intensitätsverteilung des Elektronenstroms in der Austrittsfläche des Kristalls durch den Abbildungsvorgang - bis auf die lineare Vergrößerung - nicht verändert wird.

4.1 Allgemeine Theorie

Die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Raumgitter eines Kristalls wird durch die SCHRÖDINGERgleichung beschrieben:

(11) $$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\Psi = 0$$

Hierin ist $\Psi(\kappa)$ die Wellenfunktion, mit der sich bei Vernachlässigung der unelastischen Streuung die zeit- und ortsabhängige Wellenfunktion

(12) $$\Psi(\kappa, t) = \psi(\kappa)\, e^{\frac{2\pi i E}{h} t}$$

ergibt. In (11) und (12) bedeuten κ = Ortsvektor, t = Zeit, E = Gesamtenergie, V = potentielle Energie, h = Planck'sche Konstante, m = Elektronenmasse.

Für die potentielle Energie gilt

(13) $$V = -\varepsilon \phi$$

Hierin bedeutet ε die Elektronenladung und ϕ das innere Potential des Kristalls, in dem sich die Elektronen bewegen. Es ist ein dreifach periodisches Potential und wird durch eine dreifach unendliche Fourier-Reihe dargestellt:

$$(14)\qquad \Phi(\kappa) = \sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{m_3} \phi_{m_1 m_2 m_3}\, e^{-2\pi i (b_{m_1 m_2 m_3}, \kappa)}$$

In dieser Reihe ist

$$(15)\qquad b_{m_1 m_2 m_3} = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$$

mit den Grundgittervektoren der reziproken Elementarzelle b_ν und den ganzen Zahlen m_1, m_2 und m_3. Abkürzend wird dafür im Folgenden geschrieben:

$$(15a)\qquad b_{m_1 m_2 m_3} = b_m$$

Dann stellt sich $\Phi(\kappa)$ wie folgt dar

$$(14a)\qquad \phi(\kappa) = \sum_m \phi_m\, e^{-2\pi i (b_m, \kappa)}$$

Zur Berechnung der Elektronenstromdichteverteilung im Kristall und an der Kristallaustrittsfläche muß die SCHRÖDINGERgleichung (11) für das Potential $\phi(\kappa)$ gelöst werden.

Die Lösung soll durch folgenden Ansatz erfolgen

$$(16)\qquad \psi(\kappa) = e^{-2\pi i (R,\kappa)} \sum_m \psi_m\, e^{-2\pi i (b_m, \kappa)}$$

Dieser Ansatz entspricht der Darstellung einer ebenen Welle mit dem Wellenvektor $\mathfrak{R}$ und einer dreifach periodisch modulierten Amplitude.

Einsetzen von (16) und (14a) in (11) ergibt

$$(17)\qquad \sum_m \left\{ \left(-4\pi^2 (R + b_m)^2 + \frac{8\pi^2 \mu E}{h^2}\right)\psi_m + \frac{8\pi^2 \varepsilon \mu}{h^2} \sum_n \phi_{m-n}\, \psi_n \right\} e^{-2\pi i (b_m,} =$$

Diese Gleichung kann nur dann erfüllt werden, wenn der Ausdruck in der Klammer verschwindet:

$$(18)\qquad \left(-4\pi^2 (R + b_m)^2 + \frac{8\pi^2 \mu E}{h^2}\right)\psi_m + \frac{8\pi^2 \varepsilon \mu}{h^2} \sum_n \phi_{m-n}\, \psi_n = 0$$

Mit der Abkürzung $k^2 = 2\,\mu . E/h$ folgt

$$(18a)\qquad \frac{(R + b_m)^2 - k^2 \left(1 + \frac{\varepsilon}{E}\phi_0\right)}{k^2}\,\psi_m = \frac{\varepsilon}{E} \sum_{n \neq m} \phi_{m-n}\, \psi_n$$

Dies ist ein System von unendlich vielen Gleichungen. Damit es nicht nur verschwindende Lösungen für die ψ_n hat, muß die Koeffizienten-

determinante verschwinden. Aus dieser Bedingung ergeben sich zweifach unendlich viele Lösungen für $\vec{k}$, die durch den Index j voneinander unterschieden werden. Jedes $\vec{k}_j$ ergibt nach (18a) einen Satz von Partialamplituden ψ_n, die als zu $\vec{k}_j$ gehörig ebenfalls mit dem zusätzlichen Index j indiziert werden. Damit ergibt sich nach (16) für jedes $\vec{k}_j$ ein Wellenfeld. Die endgültige Lösung der SCHRÖDINGERgleichung würde dann die Überlagerung all solcher Wellenfelder sein.

4.2 Lösung des Problems unter vereinfachenden Annahmen

Für den hier interessierenden Fall wird angenommen, daß der Primärstrahl senkrecht zur Oberfläche des Einkristalls aus Ni-Phthalocyanin einfällt. Gleichzeitig sei er parallel zur Netzebenenschar $20\bar{1}$. Die ist bei der angegebenen Tracht für Ni-Phthalocyanin eigentlich nicht möglich, weil die Netzebenenschar $20\bar{1}$ mit der Kristalloberfläche einen Winkel von 80° einschließt. Dies wird aber vernachlässigt, weil sich die folgende Rechnung dadurch ganz erheblich vereinfacht, und angenommen werden kann, daß das Ergebnis der Rechnung dadurch nicht wesentlich beeinflußt wird.

Ferner wird vorausgesetzt, daß neben dem Primärstrahl nur die Interferenzstrahlen erster Ordnung von $20\bar{1}$ auftreten.

Das dieser Näherung entsprechende Gleichungssystem (18a) enthält dann nur 3 Gleichungen mit den 3 Partialamplituden $\psi_{20\bar{1}}$, $\psi_{\bar{2}0\bar{1}}$ und ψ_0. Die $\vec{k}_j$ der angeregten Wellenfelder liegen alle in Primärstrahlrichtung. Wenn der Wellenvektor des Primärstrahl mit $\vec{K}$ bezeichnet wird (es ist $|\vec{K}| = k$), so ist $\vec{k}_j - \vec{K}$ ein Vektor senkrecht zur Kristalloberfläche.

Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich aus dem Gleichungssystem (18a) durch Nullsetzen der Koeffizientendeterminante 3 Wellenvektoren $\vec{k}_j$, wie unten gezeigt wird. Mit diesen können die Partialamplituden bis auf einen konstanten Faktor berechnet werden. Dieser Faktor, der erst die wirkliche Stärke des Wellenfeldes charakterisiert, ergibt sich aus den Grenzbedingungen für den Übergang des Elektronenstrahls vom Vakuum in den Kristall und umgekehrt. Sie schreiben vor, daß sowohl die Partialamplituden ψ_n als auch die Ableitungen dieser Amplituden nach der Normalenrichtung der Kristalloberfläche beim Übergang stetig verlaufen müssen.

Für die Berechnung der Strukturfaktoren ϕ_n wird angenommen, daß an der Stelle der Ni-Phthalocyaninmoleküle in der Elementarzelle nur je ein Ni-Atom kommt.

Da $b_m \perp \vec{k}_j$ und $b_m \perp \vec{K}$ ist, wird der auf der linken Seite von (18a) stehende Faktor

$$(19) \qquad B_{j,m} = \frac{k_j^2 - K^2}{k^2} + \frac{b_m^2}{k^2} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_0$$

$$= \frac{(k_j - K)^2}{k^2} + \frac{2(k_j - K, K)}{k^2} + \frac{b_m^2}{k^2} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_0$$

Zufolge der dynamischen Beugungstheorie sind aber nur solche Wellenfelder von praktischer Bedeutung, für die $|\mathfrak{k}_j - \mathfrak{K}| \ll k$ ist. Sei $\mathfrak{z}$ der Einheitsvektor in Richtung der Normalen der Kristalloberfläche, so kann

$$\frac{\mathfrak{k}_j - \mathfrak{K}}{k} = A_j \mathfrak{z} \tag{20}$$

gesetzt werden. Dann folgt schließlich für $B_{j,m}$

$$B_{j,m} = 2A_j + \frac{b_m^2}{k^2} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_0 \tag{21}$$

Da die Strukturfaktoren symmetrisch sind, werden folgende Bezeichnungen für sie eingeführt:

$$\phi_{\bar{2}01} = \phi_{20\bar{1}} = \phi_1 \quad ; \quad \phi_{\bar{4}02} = \phi_{40\bar{2}} = \phi_2$$

Unter der Benutzung der Abkürzung (21) und den eingeführten Bezeichnungen für die Strukturfaktoren kann jetzt das Gleichungssystem (18a) auf Grund der gemachten Voraussetzungen in folgender Weise aufgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}
&\text{I} \quad B_{j,000}\,\psi_{000} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_1\,\psi_{20\bar{1}} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_1\,\psi_{\bar{2}01} = 0 \\
&\text{II} \quad -\frac{\varepsilon}{E}\phi_1\,\psi_{000} + B_{j,20\bar{1}}\,\psi_{20\bar{1}} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_2\,\psi_{\bar{2}01} = 0 \\
&\text{III} \quad -\frac{\varepsilon}{E}\phi_1\,\psi_{000} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_2\,\psi_{20\bar{1}} + B_{j,\bar{2}01}\,\psi_{\bar{2}01} = 0
\end{aligned} \tag{18b}$$

Da $b_{\bar{2}01} = -b_{20\bar{1}}$ ist, folgt für $B_{j,20\bar{1}} = B_{j,\bar{2}01}$ und wegen $b_{000} = 0$ ist $B_{j,000} = 2.A_j - \frac{\varepsilon}{E}\phi_0$

Weiterhin wird folgende Schreibweise benutzt:

$$B_{j,20\bar{1}} = B_{j,\bar{2}01} = B_{j,0} + b^2/k^2; \; B_{j,000} = B_{j,0} \tag{21a}$$

Das Gleichungssystem (18b) sieht dann folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned}
&\text{I} \quad B_{j,0}\,\psi_{000} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_1\,\psi_{20\bar{1}} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_1\,\psi_{\bar{2}01} = 0 \\
&\text{II} \quad -\frac{\varepsilon}{E}\phi_1\,\psi_{000} + \left(B_{j,0} + \frac{b^2}{k^2}\right)\psi_{20\bar{1}} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_2\,\psi_{\bar{2}01} = 0 \\
&\text{III} \quad -\frac{\varepsilon}{E}\phi_1\,\psi_{000} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_2\,\psi_{20\bar{1}} + \left(B_{j,0} + \frac{b^2}{k^2}\right)\psi_{\bar{2}01} = 0
\end{aligned} \tag{18c}$$

Wird Gleichung III von Gleichung II subtrahiert, so folgt:

$$\left(B_{j,0} + \frac{b^2}{k^2} + \frac{\varepsilon}{E}\phi_2\right)\left(\psi_{\bar{2}01} - \psi_{20\bar{1}}\right) = 0$$

Einer der beiden Faktoren muß verschwinden. Ist dies vom 1. Faktor der Fall, so ist $B_{j,0} + b^2/k^2 = -\frac{\varepsilon}{E}\phi_2$, und Gleichung II und III sind identisch. Weiterhin ergibt sich in diesem Fall aus I und II $\psi_{000} = 0$

und $\psi_{\bar{1}0\bar{1}} = -\psi_{101}$. Unter diesen Umständen verschwindet nach NIEHRS [19] das ganze Wellenfeld als Folge der Grenzbedingungen an der Oberfläche.

Wenn der 2. Faktor Null ist, wird $\psi_{\bar{1}01} = \psi_{10\bar{1}}$. Dann ist wieder Gleichung II und III identisch, und es bleiben die beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} B_{j,0}\,\psi_0 - 2\frac{\varepsilon}{E}\phi_1\psi &= 0 \\ -\frac{\varepsilon}{E}\phi_1\psi_0 + \left(B_{j,0} + \frac{b^2}{k^2} - \frac{\varepsilon}{E}\phi_2\right)\psi &= 0 \end{aligned} \qquad (18d)$$

übrig. Es wurde $\psi_{\bar{1}01} = \psi_{101} = \psi$ und $\psi_{000} = \psi_0$ gesetzt.
Aus der ersten der beiden Gleichungen ergibt sich das Verhältnis

$$\psi/\psi_0 = \frac{E}{\varepsilon}\,\frac{B_{j,0}}{2\phi_1} \qquad (22)$$

Für $B_{j,0}$ folgen, sofern die ψ_u nicht verschwinden sollen, die beiden Werte

$$B_{1/2,0} = -\frac{1}{2}\frac{b^2}{k^2} + \frac{\varepsilon}{E}\,\frac{\phi_2}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\varepsilon}{E}\phi_2 - \frac{b^2}{k^2}\right)^2 + 2\left(\frac{\varepsilon}{E}\phi_1\right)^2} \qquad (23)$$

Sind die in den Kristall eintretenden Elektronen mit 80 KV beschleunigt worden, so ergibt sich für

$$\frac{b^2 E}{4\phi_1 k^2 \varepsilon} \qquad \frac{b^2\,150\,\text{Volt}\cdot\text{Å}^2}{4\phi_1}$$

und mit der Abkürzung

$$F = \frac{\phi_2 - 150\,b^2\,\text{Volt}\cdot\text{Å}^2}{4\phi_1} \qquad (24)$$

folgt, wenn (23) in (22) eingesetzt wird

$$(\psi/\psi_0)_{1/2} = F \pm \sqrt{F^2 + 1/2} \qquad (22a)$$

Wenn die Primäramplitude mit 1 angenommen wird, gelten die Grenzbedingungen in der Form

$$\psi_{01} + \psi_{02} = 1 \quad ; \quad \psi_1 + \psi_2 = 0 \qquad (25)$$

Aus (22a) und (25) lassen sich die Amplitude berechnen:

$$\psi_{01} = \frac{1}{2} - \frac{F}{2\sqrt{F^2+1/2}} \quad ; \quad \psi_1 = \frac{1}{2}\sqrt{F^2+1/2} - \frac{F^2}{2\sqrt{F^2+1/2}} \qquad (26)$$

$$\psi_{02} = \frac{1}{2} + \frac{F}{2\sqrt{F^2+1/2}} \quad ; \quad \psi_2 = -\frac{1}{2}\sqrt{F^2+1/2} + \frac{F^2}{2\sqrt{F^2+1/2}}$$

Der numerische Wert von F hängt vor allem von den Strukturfaktoren ab. Letztere berechnen sich unter Berücksichtigung der gemachten Voraussetzungen (S.) durch folgenden Ausdruck:

$$\phi_m = \frac{1}{U}\sum_{\nu} \frac{\varepsilon(Z - f_m)}{4\bar{\varepsilon}^2 b_m^2 V\varepsilon_0}\, e^{-2\bar{\varepsilon}i(m,\,r_\nu)}$$

Darin bedeutet:

U: Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls (80 KV)
Z: Ordnungszahl des Ni-Atoms
fm: Formfaktor des Ni-Atoms (abhängig vom Indextripel m)
V: Volumen der Elementarzelle
$\mathfrak{m}$: Der dem Indextripel m entsprechende Vektor ($20\bar{1}$ und $40\bar{2}$)
$\mathfrak{r}_j$: Ortsvektoren der beiden Ni-Atome in der Elementarzelle
Die beiden Ni-Atome haben die Positionen (o, o, o) und (1/2, 1/2, o)

Die Summe erstreckt sich über die beiden Atome in der Elementarzelle. Die Formfaktoren des Ni-Atoms wurden den internationalen Tabellen entnommen. Der dem Indextripel $20\bar{1}$ entsprechende reziproke Gittervektor wird auf 0, 1 abgerundet; dann folgt für die beiden Strukturfaktoren: $\phi_1 = 1{,}545\,V$ und $\phi_2 = 0{,}702\,V$. Jetzt können die Amplituden aus (26) berechnet werden:

$$\psi_{01} = 0{,}59 \qquad \psi_1 = 0{,}348$$
$$\psi_{02} = 0{,}41 \qquad \psi_2 = -0{,}348$$

Mit dem Lösungsansatz (16) lassen sich nun folgende 2 Lösungen der SCHRÖDINGERgleichung hinschreiben, während sich die vollständige Lösung durch Summation der beiden Teillösungen ergibt:

$$(27)\quad \psi^{(1)} = e^{-2\pi i(\mathfrak{k}_1, \mathfrak{r})}\left\{ \psi_{01} + \psi_1 e^{-2\pi i(\mathfrak{b}_{\bar{2}01}, \mathfrak{r})} + \psi_1 e^{-2\pi i(\mathfrak{b}_{20\bar{1}}, \mathfrak{r})} \right\}$$

$$\psi^{(2)} = e^{-2\pi i(\mathfrak{k}_2, \mathfrak{r})}\left\{ \psi_{02} + \psi_2 e^{-2\pi i(\mathfrak{b}_{\bar{2}01}, \mathfrak{r})} + \psi_2 e^{-2\pi i(\mathfrak{b}_{20\bar{1}}, \mathfrak{r})} \right\}$$

Für $\mathfrak{k}_1$ und $\mathfrak{k}_2$ folgt aus (20)

$$\mathfrak{k}_j = \mathfrak{k} A_j \mathfrak{z} = \mathfrak{k}(1 + A_j)\mathfrak{z}$$

weil $\mathfrak{k}$ zu $\mathfrak{z}$ parallel ist, und

$$(\mathfrak{z}, \mathfrak{r}) = z$$

wobei z die Dicke des Kristalls (an der Stelle $\mathfrak{r}$) ist.
Das kartesische Koordinatensystem, in dem der Vektor $\mathfrak{r}$ angegeben werden soll, wird so orientiert, daß die z-Achse mit der Strahlrichtung und Oberflächennormalen und die x-Achse mit der Richtung des reziproken Gittervektors $\mathfrak{b}_{\bar{2}01}$ zusammenfällt. Ferner ist $\mathfrak{b}_{\bar{2}01} = -\mathfrak{b}_{20\bar{1}}$ und $(\mathfrak{b}_{\bar{2}01}, \mathfrak{r}) = x/d$ und $(\mathfrak{b}_{20\bar{1}}, \mathfrak{r}) = -x/d$ wobei d der Netzebenenabstand der Netzebenenschar $20\bar{1}$ ist. Die vollständige Lösung hat jetzt folgende Form:

$$\psi(H) = e^{-2\pi i k z}\left\{e^{-2\pi i k A_1 z}\left(\psi_{01} + 2\psi_1 \cos\frac{2\pi x}{d}\right)\right.$$

(28) $$\left. + e^{2\pi i k A_2 z}\left(\psi_{02} + 2\psi_2 \cos\frac{2\pi x}{d}\right)\right\}$$

Wird ψ_{02} und ψ_2 mit Hilfe der Grenzbedingungen (25) eliminiert, so folgt:

(28a) $$\psi(H) = e^{-2\pi i k z}\left\{\left(\psi_{01} + 2\psi_1 \cos\frac{2\pi x}{d}\right)\left(e^{-2\pi i A_1 z} - e^{-2\pi i A_2 z}\right)\right.$$
$$\left. + e^{-2\pi i k A_2 z}\right\}$$

Jetzt wird auch noch ψ_{01} und ψ_1 mit Hilfe von (26) eliminiert, und die vollständige Lösung hat dann folgende Form:

(28b) $$\psi(H) = e^{-2\pi i k z}\left\{\frac{\sqrt{F^2+1/2} - F + \cos\frac{2\pi x}{d}}{2\sqrt{F^2+1/2}}\left(e^{-2\pi i k A_1 z} - e^{-2\pi i k A_2 z}\right) + e^{-2\pi i k A_2}\right.$$

Aus der quantenmechanischen Formel für die Teilchenstromdichte

(29) $$\mathfrak{J} = \frac{h}{\mu} Re\left(\frac{1}{2\pi i}\psi_1 \operatorname{grad}\psi^*\right)$$

folgt für die Elektronenstromdichte in der Ebene z = const. und in z-Richtung mit der ψ-Funktion (28b)

(30) $$\mathfrak{J}_z = \frac{k h}{\mu}\left(\frac{\cos^2\frac{2\pi x}{d} - 2F\cos\frac{2\pi x}{d} - \frac{1}{2}}{2(F^2+1/2)}\left(1 - \cos 2\pi k (A_1 - A_2) z\right) + 1\right)$$

Hierin ist $A_1 - A_2 = 1/2 \cdot (B_{1,o} - B_{2,o})$. Bei der Ableitung wurden Glieder, die ein A additiv neben 1 enthielten, wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt.

Für die Elektronenstromdichte in Richtung z innerhalb des Kristalls ist, wie aus (30) hervorgeht, das Produkt zweier Funktionen maßgebend: Eine von z-abhängige und eine von x-abhängige Funktion. Beide sind periodisch.

Für den Fall optimaler Dicke, nämlich wenn $\cos 2\pi k (A_1 - A_2) z = -1$ (bei 80 KV beträgt die optimale Dicke 784 A) und somit J_z den höchstmöglichen Wert an den Stellen der Maxima der Funktion

$$f(x) = \frac{\cos^2\frac{2\pi x}{d} - 2F\cos\frac{2\pi x}{d} - 1/2}{2(F^2+1/2)}$$

annimmt, soll die Abhängigkeit der Elektronenstromdichte in Richtung der z-Achse als Funktion von x und F diskutiert werden. (30) lautet in diesem Fall

(30a) $$\mathfrak{J}_{z\,opt.} = \frac{k h}{\mu} \cdot \frac{\left(F - \cos\frac{2\pi x}{d}\right)^2}{F^2 + 1/2}$$

Dabei entspricht $J_z = k.h/\mu$ der an der Strahleintrittsfläche des Kristalls herrschenden homogenen Elektronenstromdichte. Aus (30a)

geht schon so hervor, daß die Elektronenstromdichte für bestimmte Werte von F und x sicher größer als die eingestrahlte Elektronenstromdichte und für andere bestimmte Werte von F und x kleiner werden kann.

Die Extremwerte der Funktion f (x) zwischen x=o und x=d ergeben sich aus

$$(31)\quad f'(x) = \frac{\sin\frac{2\pi x}{d}\left(F - \cos\frac{2\pi x}{d}\right)}{F^2 + 1/2} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sin\frac{2\pi x}{d}\left(F - \cos\frac{2\pi x}{d}\right) = 0$$

Daraus folgt, daß die Funktion für x = o und x = d/2 immer einen Extremwert hat.

Weiter lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

a) $|F| < 1$. Es gibt außer den obengenannten noch zwei weitere Extremwerte für $\cos 2\pi x/d = F$.

b) $|F| \geq 1$. Es gibt außer den obengenannten keine weiteren Extremwerte mehr.

An der Stelle x = o bzw. x = d, also dort, wo die mit Atomen besetzten Netzebenen die Kristallaustrittsfläche schneiden, ist J_Z größer oder kleiner als die primäre Stromdichte je nach dem F negativ oder positiv ist. Für F = o hat J_Z einen Wert, der größer als die eingestrahlte Intensität ist.

Mit den bei Ni-Phthalocyanin berechneten Werten für die Strukturfaktoren ergibt sich F = - 0,13. Die Funktion J_Z hat also an den Stellen x = o und x = n.d (n=1, 2, 3, ...) ein Maximum. Dazwischen nimmt sie zweimal den Wert Null an, und zwischen den beiden Nullstellen liegt ein weiteres Maximum. In Abb. 34 ist die relative Elektronenstromdichte in der Austrittsfläche eines Ni-Phthalocyanin-Einkristalls als Funktion von x und mit der Kristalldicke z = D als Parameter für eine Strahlspannung von 80 KV aufgetragen.

Das auf Grund des Wertes von F folgende Zwischenmaximum wurde bei den Aufnahmen von Netzebenen nie beobachtet. Das läßt darauf schließen, daß die Voraussetzungen für die Berechnung der Strukturfaktoren nicht zutreffen. Erst wenn ϕ_1 und ϕ_2 beide kleiner werden, nähert sich F dem Wert -1. Für ϕ_1 = 0,309 und für ϕ_2 = 0,141 wird F = -1. Also erst in diesem Fall würde das Zwischenmaximum verschwinden, weil die Funktion f (x) dann nur noch zwei Extremwerte zwischen x = o und x = d hat. Dabei wurde angenommen, daß das Verhältnis ϕ_1/ϕ_2 konstant bleibt.

Wird von dieser Annahme abgegangen, so gibt es noch beliebig viele werte von ϕ_1 und ϕ_2 für die F = -1 ist. Dabei treten aber z.T. unmögliche Werte für die Strukturfaktoren auf. Es ist nun anzunehmen, daß die Berechnung der Strukturfaktoren unter Berücksichti-

gung aller Atome des Ni-Phthalocyaninmoleküls tatsächlich kleinere Werte für ϕ_1 und ϕ_2 ergibt, so daß in Wirklichkeit der Fall b) vorliegt.

An dem Ergebnis (30) ist ferner von Bedeutung, daß der Kontrast mit dem die Netzebenen sichtbar werden, eine periodische Funktion der Kristalldicke ist, so daß es vorkommen kann, daß - wie in dem gerechneten Fall für Ni-Phthalocyanin bei der Kristalldicke 1568 A - die Elektronenstromdichte in der Austrittsfläche des Kristalls genau so homogen ist, wie der eingestrahlte Elektronenstrom. Von mehreren Kristallen verschiedener Dicke kann daher nicht erwartet werden, daß die Netzebenen bei ihnen selbst unter gleichen optischen Bedingungen mit gleichem Kontrast abgebildet werden.

Das wesentlichste Ergebnis der Theorie ist aber die Tatsache, daß die Netzebenen $20\bar{1}$ (Ni-Atomreihen) den Elektronenstrom so stark modulieren können - in diesem Fall wird die Intensität in der Schnittgeraden der Netzebene mit der Strahlaustrittsfläche erhöht -, daß die Abbildung mit relativ hohem Kontrast möglich ist, was ja auch durch das Experiment bestätigt wurde.

Die in den Bildern von Netzebenen des Ni- und Cu-Phthalocyanins sichtbaren hellen Streifen (hohe Stromdichte im Elektronenbild) und die dazwischen liegenden dunklen Streifen (geringe Stromdichte) können jetzt als die Abbilder von Netzebenen (mit Atomen besetzte Ebenen) und den entsprechenden Zwischenräumen gedeutet werden. Diese Deutung trifft aber nur dann zu, wenn die bezüglich der auftretenden Beugungsstrahlen gemachten Voraussetzungen bei den Aufnahmen auch erfüllt waren. Dies traf i.a. zu. Zwar waren oft noch die 2.Ordnungen der Beugungsstrahlen $20\bar{1}$ bzw. $\bar{2}01$ vorhanden; sie hatten aber dann nur relativ schwache Intensität, und es ist auch anzunehmen, daß diese Beugungsstrahlen schon stärker durch den Rand der Aperturblende gestört wurden. Daher kann durch sie kaum eine Verschiebung des ganzen Streifensystems verursacht werden. Ganz andere Verhältnisse würden vorliegen, wenn die Aperturblende relativ zum Beugungsdiagramm asymmetrisch gelagert wäre, der Primärstrahl also ganz am Rande der Aperturblende durch diese hindurchtreten würde. Dem Versuch, unter diesen Bedingungen reproduzierbare Aufnahmen zu machen, stellten sich bisher unüberwindliche technische Schwierigkeiten entgegen.

5 DER EINFLUß VON DEFOKUSSIERUNGEN UND OBJEKTVERÄNDERUNGEN AUF DAS ELEKTRONISCHE BILD VON NETZEBENEN

5.0 Einleitung

Für die Sichtbarmachung von Kristallgitterstrukturen bzw. von Netzebenen gibt es mehrere experimentelle Begrenzungen, die aus den physikalischen Eigenschaften des elektronenmikroskopischen Abbildungsvorganges resultieren und die Möglichkeiten auf diesem Gebiet der Elektronenmikroskopie mehr oder weniger stark einschränken. Die wichtigsten Punkte hierbei sind die Fokussierung des elektronischen Bildes (bzw. die Frage, wie genau die Fokussierung sein muß, um die Netzebenen sichtbar zu machen), die Erscheinung der Verschmutzung, die zwar keine direkte physikalische Eigenschaft des elektronenoptischen Abbildungsvorganges wohl aber eine Folge davon ist, und schließlich das elektronenoptische Auflösungsvermögen des Mikroskops. Die Rolle, welche die photographische Schicht, die Beschaffenheit des Kristalles und die Aufnahmetechnik für die Sichtbarmachung von Netzebenen spielt, wurde schon ausführlich diskutiert.

5.1 Aufnahmeserien von stufenweise steigend defokussierten Elektronenbildern von Netzebenen

Es wurde untersucht, wie weit eine ungenaue Einstellung des Objektivstromes - also eine Defokussierung - das elektronische Bild von Netzebenen beeinflußt. Zu diesem Zweck wurden von einem Tremolit-Einkristall, dessen 020-Netzebenen sich in Interferenzstellung befanden, nacheinander 4 Aufnahmen gemacht, bei denen der Objektivstrom stufenweise um je 25,8 /uA (das entspricht 3 Feinrasten des Objektivstromeinstellers) vergrößert wurde. Abb. 35a$^+$, b$^+$, c$^+$, d$^+$. Der Gesamtstrom durch das Objektiv betrug bei exakter Fokussierung 414 mA. Die erfolgte relative Stromänderung zwischen der 1. und 4. Aufnahme betrug daher:

$$\Delta J/J = 77,4/414.10^3 = 1,87 \cdot 10^{-4}$$

Die dieser relativen Stromänderung entsprechende Brennweitenänderung ergibt sich nach LEISEGANG [20] zu:

(32) $$\Delta f = 2\, C_F . \Delta J/J$$

Hierin ist C_F der Farbfehler des Objektivs, welcher für das Elmiskop I mit 2,2 mm angegeben wird. Aus (32) ergibt sich für die zwischen den Aufnahmen Abb. 35a und d erfolgte Brennweitenänderung: $\Delta f = 0,82$ /u.

Die Aufnahmen wurden jeweils 60 sec. lang belichtet und zwischen je zwei Aufnahmen lag ein Zeitraum von ca. 20 sec. An Hand des Aussehens von Objektkanten im Bild kann entschieden werden, wie eine

elektronenoptische Aufnahme fokussiert ist. Im Falle einer Defokussierung erscheint an den Objekträndern ein FRESNELscher Beugungssaum, der bei Unterfokussierung, (wenn die fokussierte Ebene vom Bild her gesehen hinter dem Objekt liegt), hell ist und bei Überfokussierung, (wenn die fokussierte Ebene vom Bild her gesehen vor dem Objekt liegt), dunkel ist. Theoretisch dürfte es nicht nur einen FRESNELschen Beugungssaum geben sondern mehrere. Diese löschen sich aber unter normalen Mikroskopierbedingungen wegen der dabei relativ großen Bestrahlungsapertur (die Strahlung ist dann nicht kohärent genug) gegenseitig aus. Übrig bleibt daher nur der dem Objektrand am nächsten gelegene Saum, welcher am stärksten ausgeprägt ist. Wenn kein FRESNELscher Beugungssaum zu sehen ist, ist das elektronische Bild exakt fokussiert.

Die Scharfstellung des elektronischen Bildes ohne das Hilfsmittel des FRESNELschen Beugungssaumes macht insbesondere wegen des geringen Auflösungsvermögens des Leuchtschirms (70 /u [21]) Schwierigkeiten.

Da bei den Aufnahmen der Abb. 35^{+} zuerst ein heller und nachher ein dunkler Saum an den Objekträndern zu sehen ist, überstreicht diese "Fokus-Serie" die Einstellung der exakten Fokussierung, welche zwischen Abb. $35b^{+}$ und c^{+} liegt. Die Brennweitenänderung wird daher richtiger mit $\Delta f = \pm 0,41$ /u angegeben.

In gewissen Teilen des Kristalls (1) sind die Netzebenen auf allen 4 Aufnahmen sichtbar. Eine Änderung der Brennweite der angegebenen Größe (die gesamte Brennweite des Objektivs vom Elmiskop I beträgt 2,7 mm) beeinflußt die Sichtbarkeit der Netzebenen noch nicht wesentlich (nämlich nicht so stark, daß sie verhindert würde). Aus der optischen Abbildungsgleichung

(33) $$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}$$

geht hervor, daß die Änderung der Gegenstandsweite a wegen $a \ll b$ (b:Bildweite) ungefähr gleich der Brennweitenänderung ist.

Die Unempfindlichkeit der Sichtbarmachung von Netzebenen gegenüber einer Defokussierung kann mit der relativ großen Tiefenschärfe erklärt werden. Diese ergibt sich bei dem Beugungswinkel von $\alpha = 2,7 \cdot 10^{-3}$ der die Abbildung verursachenden Beugungsstrahlen 020 und einem Auflösungsvermögen von $\delta = 10$ A zu

(34) $$T = \delta/\alpha = 0,37 \text{ /u}$$

Es ist jetzt verständlich, warum das elektronische Bild von Netzebenen so unempfindlich gegenüber einer Defokussierung ist. We-

sentlich hierbei ist allerdings, daß die FRESNELsche Beugung nicht die Geometrie der Abbildung ändert, wie das z.B. bei einzelnen kleinen Teilchen der Fall sein würde.

Nach COWLEY [22] und eigenen Untersuchungen verschwinden bei bestimmten Defokussierungen der Abbildungen von Strichgittern die FRESNELschen Beugungserscheinungen und es resultiert ein ungestörtes Bild des Gitters. Bei achsenparalleler Einstrahlung tritt dies ein, wenn

(35) $$\frac{\lambda \Delta a}{4 d^2} = n = \text{ganze Zahl}$$

Es ist Δa die Verschiebung der fokussierten Gegenstandsebene und d die Gitterkonstante. Mit d = 10 A und λ = 0,04 A ergibt sich bei n=1 also für das erste ungestörte Bild außerhalb der Objektebene $\Delta a_1 = 1/u$.

Da die Verlagerung der fokussierten Ebene bei den in Abb. 35 + gezeigten Aufnahmen aber nur 0,41 /u betrug, spielte der von COWLEY angegebene Effekt hierbei keine Rolle.

In einem anderen Bereich (2) des Kristalls ist deutlich eine optimale Einstellung (Abb. 35b +) zu erkennen, bei der die Netzebenen am besten sichtbar sind. Dies ist entweder darauf zurückzuführen, daß die BRAGGsche Interferenzbedingung in einzelnen Teilen des Kristalls verschieden gut erfüllt ist, oder daß hier die im Folgenden diskutierte Verschmutzung eine Rolle spielt, und die Sichtbarkeit der Netzebenen an dieser Stelle auf den anderen Aufnahmen verhindert oder zumindest stark beeinträchtigt.

5.2 Durch Elektronenbestrahlung verursachte "Verschmutzung" des Präparats

Bei den Aufnahmen machte sich die sogenannte Verschmutzung des Objekts besonders stark bemerkbar: Während der Elektronenbestrahlung im EM bedeckt sich das ganze Präparat gleichmäßig mit einer zeitlich anwachsenden Schicht, die zum größten Teil aus Kohlenstoff besteht. Die heutige Vorstellung von diesem Vorgang ist folgende:

Kohlenwasserstoffmoleküle, die aus dem Vakuumfett der Dichtungen, oder wenn das Mikroskop mit einer Öldiffusionspumpe evakuiert wird, aus dem Pumpenöl oder auch aus den Metalloberflächen, an denen sie adsorbiert waren, in das Vakuum diffundieren, kondensieren sich wieder auf allen Oberflächen - also auch auf dem Objekt - bis zu einer dem Gleichgewichtszustand zwischen Gasphase und fester Phase entsprechenden Menge. Werden die gerade auf dem Objekt befindlichen Moleküle von Elektronen getroffen, so werden sie zersetzt; der freie Kohlenstoff bleibt dann auf dem Objekt haften und bildet so die Schmutzschicht.

Das Öl der Diffusionspumpe ist als Quelle für die im Vakuum befindlichen Kohlenwasserstoffmoleküle von geringer Bedeutung. Es wurden nämlich auch Aufnahmen mit einem Elmiskop I gemacht, welches mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert wurde; dabei trat die Verschmutzung in unverminderter Stärke auf, soweit dies qualitativ beurteilt werden konnte. (Abb. 36a-d$^+$) Diese Aufnahmen stellen eine Fokus-Serie dar, bei der das Anwachsen der Schmutzschicht deutlich zu beobachten ist. Die Tatsache, daß die einzelnen Aufnahmen unterschiedlich fokussiert sind, ist für diesen Effekt unerheblich. Die Aufnahmen wurden mit je 60 sec belichtet, und die Zeitspanne zwischen zwei Aufnahmen betrug je 20 sec., so daß die ganze Bestrahlungszeit (vom Beginn der Einstellung für die erste Aufnahme bis zum Ende der Belichtung der letzten Aufnahme) mindestens 6 Min. betrug. Die Schmutzschicht, die schon am Ende der ersten Belichtung vorhanden war, hatte sich in dieser Zeit mehr als verdoppelt. Die absolute Dicke betrug am Ende der Bestrahlungsperiode ca. 100 A. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Schichtdicke um so schneller anwächst je stärker die Intensität des Elektronenstrahls und je geringer die Temperatur an der bestrahlten Objektstelle ist. Die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffmoleküle auf der Objektoberfläche nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Temperatur des Objekts ist in erster Linie von der Intensität des Elektronenstrahls abhängig; aber auch der Strahldurchmesser hat einen Einfluß auf die Temperatur der bestrahlten Objektfläche. Je kleiner die bestrahlte Fläche ist, um so geringer ist die Temperatur, weil die entstehende Wärme besser abgeleitet wird. Bei den Aufnahmen wurde aber gerade eine geringe Temperatur angestrebt, und daher der Strahlendurchmesser auf ca. 10 µ begrenzt, um eine thermisch verursachte Bewegung des Objektes während der Aufnahme zu vermeiden.

Die Abb. 37a-c zeigen eine weitere Aufnahmeserie, bei der die mit der Zeit wachsende Verschmutzung gut zu erkennen ist. Diese Aufnahmen wurden an einem Elmiskop I, welches mit einer Öldiffusionspumpe evakuiert wurde, aber unter sonst gleichen Bedingungen wie die Aufnahmen Abb. 36$^+$ gemacht. Auf allen Aufnahmen der Serie ist eine gewisse körnige Struktur der Schmutzschicht sichtbar, die bei den Aufnahmen Abb. 37b und c eine bestimmte Ausrichtung erkennen läßt. Diese Ausrichtung kann nicht durch eine Drift des Objektes während der Aufnahme erklärt werden, weil gleichzeitig die Netzebenen sichtbar sind.

In den Abb. 38a$^+$, b$^+$ ist dieser Effekt noch deutlicher zu sehen. In Abb. 38b$^+$ sind die Netzebenen relativ gut sichtbar und eine einheitliche Ausrichtung der Schmutzstruktur ist kaum wahrnehmbar, während in Abb. 38a$^+$ eine gleichmäßige Ausrichtung der Schmutz-

struktur sichtbar ist. Die Netzebenen sind auch hier noch schwach sichtbar, besonders bei streifender Aufsicht. Da die Netzebenen quer zu der Richtung liegen, längs der die Schmutzstruktur orientiert ist, kann sich das Objekt auch hier nicht einheitlich bewegt haben, zumal der dabei zurückgelegte Weg, der aus der Länge der strichförmigen Strukturen zu ersehen wäre, größer als der Netzebenenabstand ist. Die Aufnahmen 38a$^+$, b$^+$ sind nicht einmalig; derartige Bilder wurden öfter erhalten.

Für die Entstehung der faserigen Schmutzstruktur bieten sich jetzt zwei Erklärungen an:

1. Die Schmutzschicht ist gerichtet aufgewachsen. Dies ist aber wenig wahrscheinlich, weil die Faserstruktur auf der ersten zeitlich früheren Aufnahme deutlich sichtbar ist und auf der nachfolgenden Aufnahme dagegen nicht mehr. Allerdings wäre es noch möglich, daß die Faserstruktur der ersten Aufnahme bei der nachfolgenden Aufnahme von einer ungerichteten Materieschicht zugedeckt worden ist.

2. Die Schmutzteilchen haben sich während der Aufnahme auf dem Objekt bewegt. Eine solche Bewegung der Schmutzpartikel, die einer Diffusion gleichkäme, (die Schmutzpartikel bestehen nur aus mehreren hundert Kohlenstoffatomen) könnte durch ein Temperaturfeld oder durch ein durch Aufladung entstandenes elektrisches Feld verursacht worden sein.

Die bisherigen Beobachtungen ermöglichen aber noch keine Entscheidung über das Zustandekommen der Faserstruktur der Schmutzschicht.

Die Schmutzschicht kann zwar die Sichtbarkeit der Netzebenen erheblich stören, insbesondere, wenn sie eine Faserstruktur aufweist, aber sie macht die Sichtbarkeit der Netzebenen selbst bei mehreren hundert A Dicke nicht unmöglich. Der Kontrast der Netzebenenbilder ist genügend stark, um sich auch bei dickerer Schmutzschicht noch durchzusetzen.

Allerdings ist die Vermeidung der Schmutzschicht z.B. im Interesse der Reproduzierbarkeit von Netzebenenbildern sehr wünschenswert. Dann könnten auf verschiedenen Aufnahmen, die womöglich unter verschiedenen Aufnahmebedingungen hergestellt worden sind, gleiche Stellen im Kristallgitter leicht identifiziert werden, was unter den gegenwärtigen Bedingungen oft unmöglich ist. Wie LEISEGANG [23)] gezeigt hat, kann die Verschmutzung durch Kühlung der Umgebung des Objektes herabgesetzt werden, weil dadurch der Dampfdruck der Kohlenwasserstoffe nahe am Objekt vermindert wird.

6 AUSBLICK AUF DIE KÜNFTIGEN MÖGLICHKEITEN DER ELEKTRONENMIKROSKOPIE VON KRISTALLGITTERSTRUKTUREN

Die Erfahrungen der vorliegenden Studien zur Sichtbarmachung von Kristallgitterstrukturen haben gezeigt, daß die elektronenmikroskopische Abbildung von Kristallgitterstrukturen hinsichtlich des Kontrastes möglich ist. Daher ist es wahrscheinlich, daß das theoretische Auflösungsvermögen des Elmiskop I von 2,8 A bei der Abbildung von Kristallgitterstrukturen unter geeigneten Voraussetzungen bezüglich des Kristalls und der Aufnahmetechnik auch praktisch erreichbar ist. Die wichtigsten Voraussetzungen zur Erreichung dieses Ziels sind folgende:

1. Vergrößerung der Aperturblende, damit die den geringen Gitterabmessungen entsprechenden Interferenzstrahlen bei der Abbildung mitwirken können. Solange nur mit Interferenzstrahlen 1. Ordnung gearbeitet wird, spielt der Öffnungsfehler keine wesentliche Rolle, zumal auch keine exakte Fokussierung erforderlich ist. Allerdings nimmt die Tiefenschärfe mit wachsender Apertur ab, und daher werden dann die Fokussierungsbedingungen etwas strenger.

2. Um den Einfluß von Objektbewegungen möglichst auszuschalten, sind entweder kurze Belichtungszeiten oder eine Kühlung des Objektes erforderlich. Da die Elektronenintensität aus diesem Grunde so gering wie möglich sein soll, wird für die Aufnahmen hoch empfindliches Photomaterial benötigt, welches aber gleichzeitig auch feinkörnig genug sein muß, um die geringen Gitterabstände (im Bild werden bei der stärksten Normvergrößerung des Elmiskops I 2,8 A auf ca. 40 /u vergrößert) noch auflösen zu können. In dieser Richtung gibt es eine prinzipielle Grenze. Diese wird bei wachsender Empfindlichkeit der Photoschicht erreicht, wenn die zur Schwärzung eines Flächenelementes erforderliche Elektronenzahl so gering ist, daß die statistische Schwankung der Elektronenstromdichte das Auflösungsvermögen einschränkt. Es hat wenig Sinn, die elektronische Vergrößerung noch weiter zu steigern, weil dann der Bildausschnitt zu klein wird. Durch eine Kühlung des Objektes kann ein Fortschritt auf dem Wege zur Abbildung von kleineren Gitterabständen evtl. auch deshalb erzielt werden, weil die Gitterschwin gungen dadurch herabgesetzt werden, die bei kleineren Gitterabständen für die Abbildung des Gitters wahrscheinlich störender sind als bei großen Gitterabständen.

Die angeführten Voraussetzungen erscheinen aber in absehbarer Zeit erfüllbar zu sein. Daher berechtigen die bisher erzielten Anfangserfolge bei der Sichtbarmachung von Netzebenen zu der Hoffnung, daß mit den hier geschilderten Untersuchungen und den Arbeiten von MENTER [8] ein neues Arbeitsgebiet der Kristallphysik erschlossen worden ist; nämlich das direkte Studium der Kristallgitter und ihrer Fehler mit Hilfe der Elektronenmikroskopie.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Das hohe praktische Auflösungsvermögen von 8 A des Elektronenmikroskops Elmiskop I von Siemens u. Halske sollte die Abbildung von Netzebenenscharen mit Abständen von größenordnungsmäßig 10 A bei geeigneten Kristallen ermöglichen. Wichtigste Voraussetzung hierfür ist eine Orientierung der entsprechenden Netzebenen zum Elektronenstrahl, die die BRAGGsche Reflexionsbedingung erfüllt. Ferner ist analog der ABBEschen Theorie des Mikroskops erforderlich, daß neben dem Primärstrahl wenigstens einer der durch die abzubildenden Netzebenen abgebeugten Strahlen bei der Abbildung mitwirkt und nicht von der Aperturblende abgefangen wird. Der Bildkontrast, den die Netzebenen bei einer Abbildung mit Elektronenstrahlen erzeugen, wurde nach der dynamischen Theorie der Elektroneninterferenzen mit einer Methode von NIEHRS abgeschätzt und als völlig ausreichend für eine Abbildung gefunden.

Die Aufnahmetechnik für die Aufnahme von Netzebenenbildern, die bei höchster elektronischer Vergrößerung erfolgen mußte, wurde erarbeitet. Hierbei spielte die photographische Schicht eine besonders wichtige Rolle, weil erst auf ihr die Netzebenen sichtbar wurden, und sie bis zur Grenze ihrer Möglichkeiten ausgenutzt wurde.

Um die für diese Untersuchungen geeignetste Schicht auswählen zu können, wurde ein Meßverfahren für das Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht entwickelt. Dazu wurde mit einem selbst gebauten Mikrophotometer die durch die Körnigkeit der Schicht verursachten Transparenzschwankungen gemessen und aus der entsprechenden Photometerkurve ein Maß für die Körnigkeit gewonnen. Ausgehend von dem Gedanken, daß die durch das Elektronenbild der Photoschicht aufgeprägten Transparenzschwankungen sich eindeutig von den durch die Körnigkeit verursachten Transparenzschwankungen unterscheiden müssen, damit das Elektronenbild von der Schicht aufgelöst wird, wurde ein quantitatives Maß für das Auflösungsvermögen der Schicht gefunden. Es zeigte sich, daß dieses Auflösungsvermögen der Körnigkeit direkt, sowie der Gradation der Schicht und dem Elektronendichtekontrast des Bildes umgekehrt proportional ist.

Unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit, die durch Messung der aufgefallenen Ladungsdichte und -menge mit einem Faraday-Käfig im Elektronenmikroskop gemessen wurde, der Gradation und des Auflösungsvermögens, sowie der weitgehenden Fehlerlosigkeit wurde die Kranz-Feinkorn-Platte mit Atomal-Entwicklung für die Aufnahme der Netzebenenbilder ausgewählt.

Netzebenen konnten bei Einkristallen aus Ni- und Cu-Phthalocyanin, bei Tremolit-Einkristallen und bei Chrysotilfasern sichtbar gemacht werden. Der kleinste Abstand zwischen den abgebildeten Netzebenen

lag bei Chrysotil vor; er betrug hier 7,2 A. Bei Tremolit sind mehrere Versetzungen deutlich sichtbar gemacht worden.

Durch Schwenkung des Präparats wurde gezeigt, daß die Abbildung der Netzebenen von der Orientierung des Kristalls zum Elektronenstrahl sehr empfindlich abhängt. Dagegen war die Abbildung von der Fokussierung nicht so stark abhängig.

Ferner wurde der Einfluß der Verschmutzung auf die Abbildung von Netzebenen untersucht. Diese bewirkt zwar eine Verschlechterung der Netzebenenbilder, verhindert sie aber noch nicht vollständig.

LITERATURANGABEN

1) E.Ruska und O.Wolff, Z.wiss.Mikroskopie Bd 62 (1956) S.466
2) W.Glaser Hdb.d.Phys. Bd 33 (1956) S.372
3) H.Niehrs, Optik Bd 13 (1956) S.399
4) O.Scherzer, J.appl.Phys. Bd 20 (1949) S.20
5) H.Frieser und E.Klein, Mitt.aus dem Forschungslaboratorium der Agfa Bd II Springer-Verlag 1958 a) S.122, b) S.121 und S.133
6) Zajac und Ross, Nature Bd 164 (1949) S.311
7) R.Neider, Diplomarbeit Freie Universität Berlin 1955
7a) R.Neider, Proc.Stockholm Conf.Electr.Microscopy (1956) S.93
8) J.W.Menter, Proc.Roy.Soc.A, Bd 236 (1956) S.119
8a) J.W.Menter, Proc.Stockholm Conf.Electr.Microscopy (1956) S.88
9) J.M.Robertson, J.Chem.Soc. (1935/I) S.615
9a) J.M.Robertson und I.Woodward, J.Chem.Soc. (1937/I) S.219
10) N.Uyeda und E.Suito, J.Electr.Microscopy Bd 4 (1956) S.36
11) J.Stabenow, Naturwiss. Bd 44 (1957) S.360
12) H.Hashimoto und R.Uyeda, Acta Cryst. Bd 10 II (1957) S.143
13) D.W.Pashley u.a., Nature Bd 179 (1957) S.752
14) Menzel-Kopp und Menzel, Z.Phys. Bd 142 (1955) S.245
" " Bd 144 (1956) S.538
15) B.E.Warren, Z.Krist.Bd 72 (1930) S.42
16) H.Jagodzinski und G.Kunze, N.Jb.Min.Mh.(1954) S.95, 113, 137
17) E.J.W.Whittaker, Acta Cryst. Bd 9 (1956) S.855, 862, 865
18) B.E.Warren und W.L.Bragg, Z.Krist. Bd 76 (1931) S.201
19) H.Niehrs, Z.Phys. Bd 143 (1955) S.285
20) S.Leisegang, Hdb.d.Phys. Bd 33 (1956) S.471
21) B.v.Borries, Die energetischen Daten und Grenzen der Übermikroskopie, Hab.T.H.Berlin 1945, Optik Bd 3 (1948) S.321, 389
B.Deubner und F.Hieber, Z.Angew.Phys. Bd 6 (1954) S.112
22) Cowley, Proc. Phys.Soc. Bd 70 (1957) S.486
23) S.Leisegang, Hdb.d.Phys. Bd 33 (1956) S.514

L E B E N S L A U F

Ich, Rudolf Albert Johannes N e i d e r , wurde am 14. August 1929 in Berlin als Sohn des Ingenieurs Manfred N e i d e r und seiner Ehefrau Maria-Magdalena geb. E s s e r s geboren.

Von 1936 bis 1940 besuchte ich die Volksschule und von 1940 bis 1948 die Georg-Herwegh-Schule, Oberschule für Jungen (vor 1945: Friedrich-Nietzsche-Schule) in Berlin-Hermsdorf. Am 2. Juni 1948 legte ich an dieser Schule die Reifeprüfung ab.

Von Januar bis September 1949 arbeitete ich als Praktikant im Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin-Buch. Meine Eltern und ich wohnten zu dieser Zeit in Glienicke (Nordbahn) in der Ostzone. Im Wintersemester 1949/50 begann ich an der Humboldt-Universität in Berlin das Studium der Physik und Mathematik. Im Sommer 1951 legte ich an der Humboldt-Universität die Diplom-Vorprüfung für Physik und Mathematik ab. Danach setzte ich das Studium an dieser Universität bis zum Ende des Jahres 1952 fort. Dann verließen meine Eltern und ich aus politischen Gründen die Ostzone, und ich führte mein Studium an der Freien Universität Berlin weiter.

Im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft führte ich unter Leitung von Herrn Professor Ruska meine Diplomarbeit zur Bestimmung des Auflösungsvermögens elektronengeschwärzter photographischer Schichten durch und bestand im Frühjahr 1955 an der Freien Universität die Diplomprüfung. Danach begann ich ebenfalls im Fritz-Haber-Institut meine Dissertation über elektronenmikroskopische Bilder von Kristallgittern. Auch diese Arbeit stand unter der Leitung von Herrn Professor Ruska.

Seit dem 1. April 1957 bin ich in der Bundesanstalt für Materialprüfung angestellt und habe dort die Aufgabe, ein Isotopenlaboratorium aufzubauen und zu leiten.

Ich bin verheiratet und habe ein Kind.

Photodruck der Photo Copie GmbH., Berlin W 30

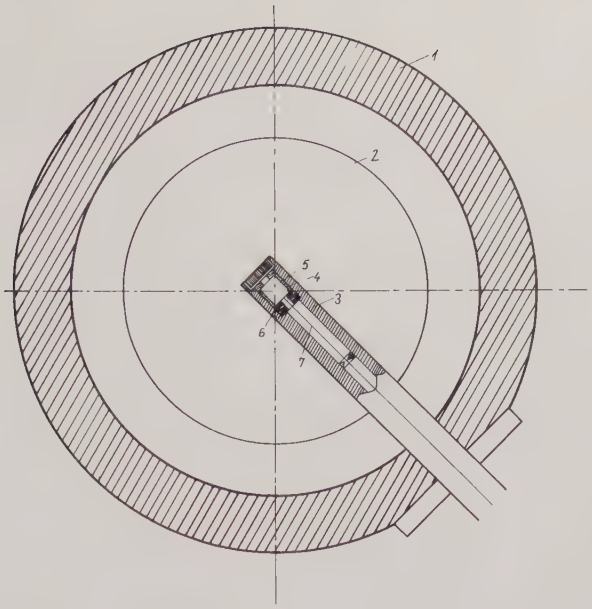


Abb. 2 Faraday-Käfig zur Messung der Elektronenstromdichte in der Bildebene des EM. 1: Tubus des EM; 2: Leuchtschirm; 3: Stahlrohr, welches an der Spitze den Faraday-Käfig (5) enthält; 4 u. 6: Isolierungen aus Teflon; 7: Draht zur Ableitung der Ladung. Der Stab kann soweit zurückgezogen werden, daß seine Spitze in der Tubuswand lagert.

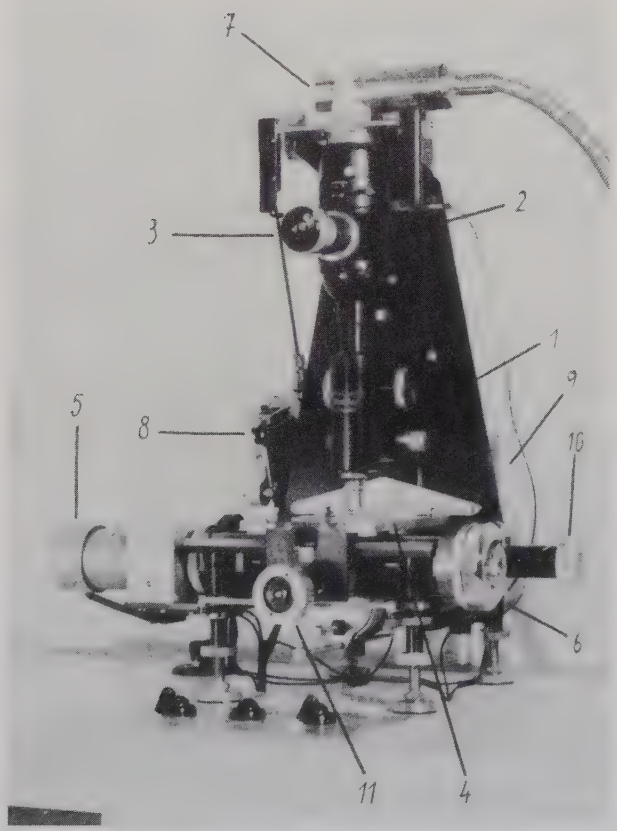


Abb. 3 Das zur Messung der Körnigkeit und der Schwärzung erbaute Mikrophotometer. 1: Mikroskop; 2: Kamera-Aufsatz; 3: Einblicklupe; 4: Durch den Motor (5) oder durch das Rändelrad (6) verschiebbarer Objekttisch; 7: Verschiebbarer Schlitten mit eingekapseltem Multiplier; 8: Motor für die Verschiebung des Schlittens (7); 9: Lampengehäuse mit Kühlrippen; 10: Bedienungsrad für die Filter; 11: Schaltschloß zum Wechseln der Spindeln.

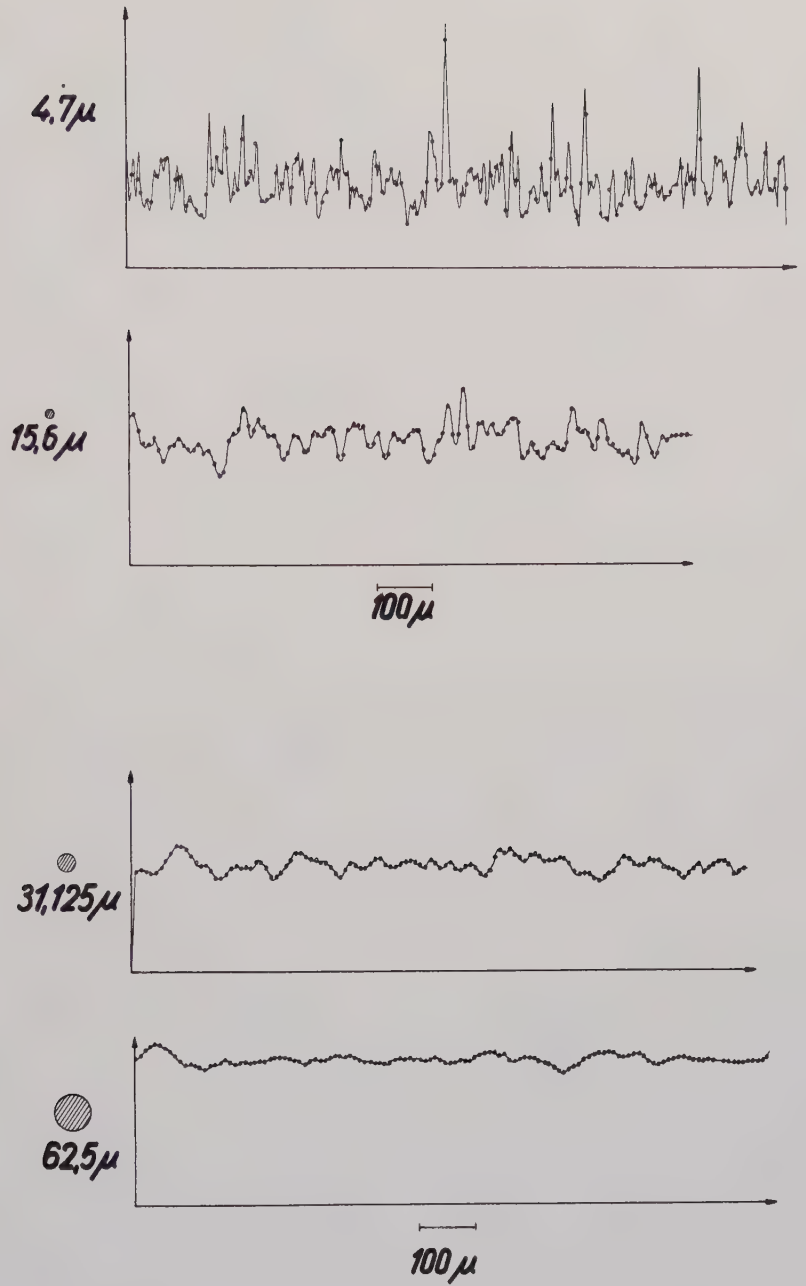


Abb. 8 Mikrophotometerkurven von einer mit $4,5.10^{-11}$Coul/cm^2 bei 80 KV Strahlspannung bestrahlten Perutz-Kontrast-Platte. (Final-Entwicklung) S = 1,5. Die Durchmesser der effektiven Abtastblenden sind neben den entsprechenden Kurven angegeben und maßstabgerecht eingezeichnet.

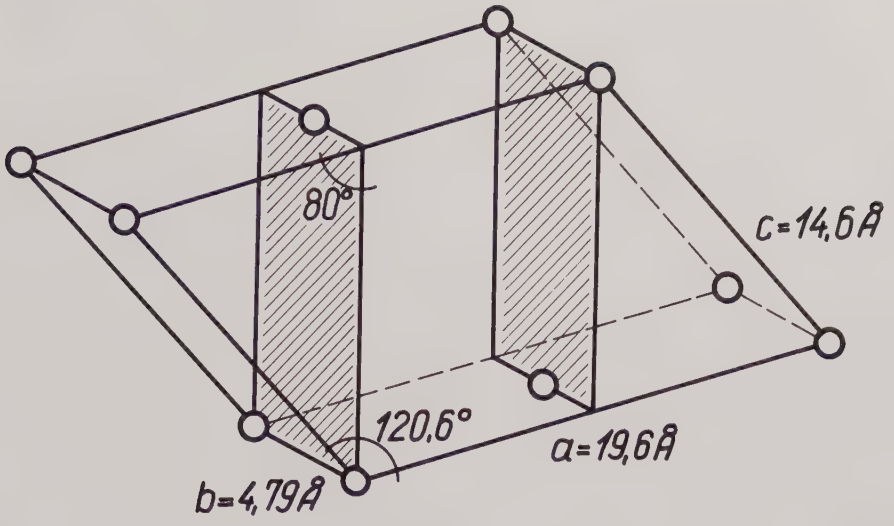
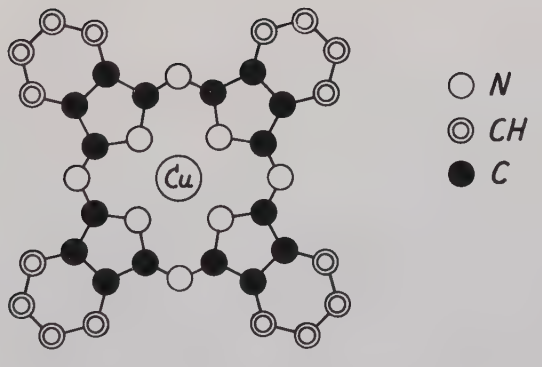


Abb. 12a Elementargitterzelle von Cu-Phthalocyanin [9)]



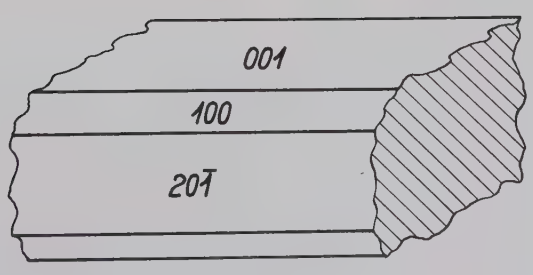


Abb. 12b Molekül und Habitus von Cu-Phthalocyanin [9)]

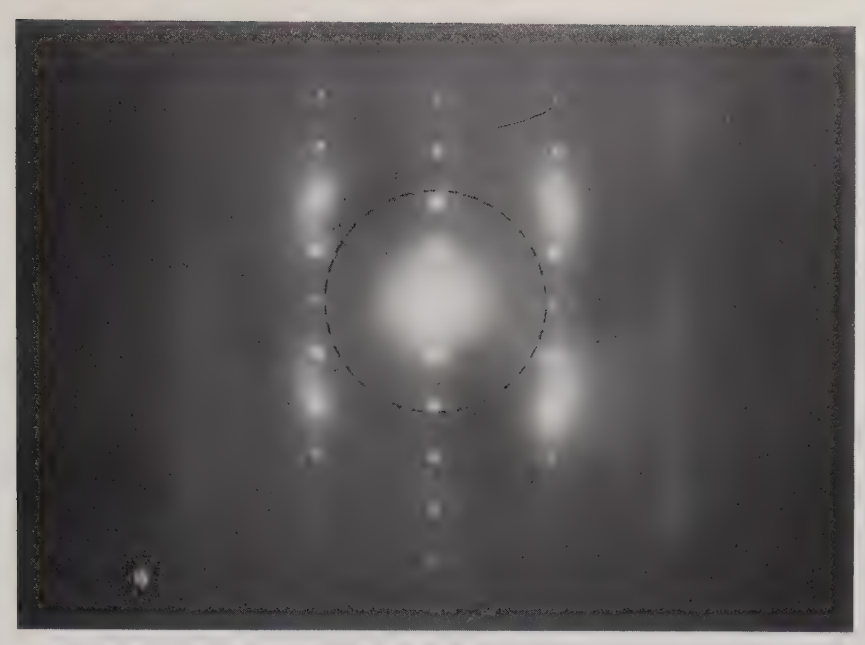


Abb. 13 Elektronenbeugungsdiagramm eines Einkristalls aus Ni-Phthylocyanin. Der gestrichelte Kreis deutet die Aperturblende an. r.d = 61,8 mm.A

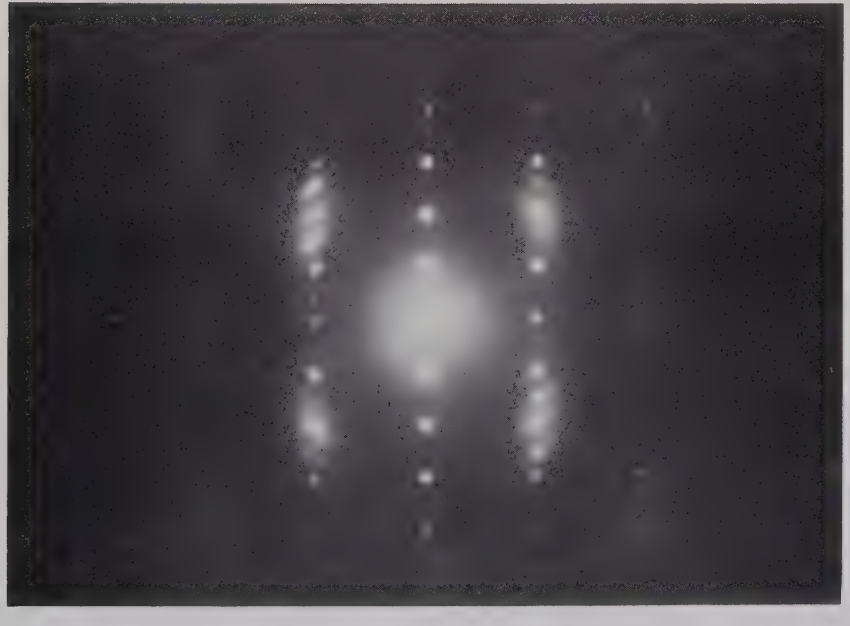


Abb. 14 Elektronenbeugungsdiagramm eines Einkristalls aus Cu-Phthalocyanin. r.d = 61,8 mm.A

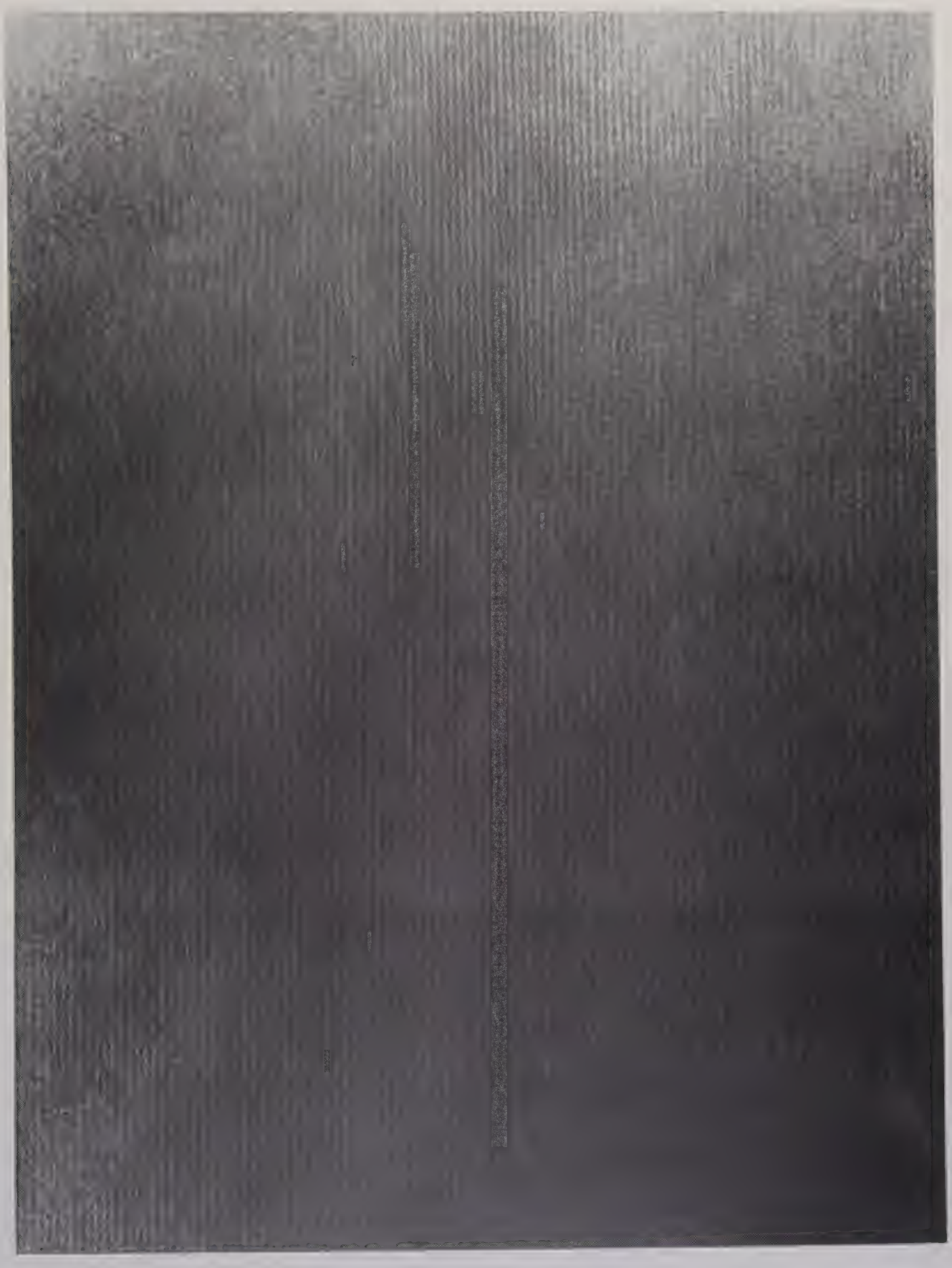


Abb. 15b Stärke photographische Ausschnittvergrößerung des Elektronenbildes eines Einkristalls aus Ni-Phthalocyanin. Abgebildete Netzebenenschar: $20\bar{1}$ mit 10,4 Å Abstand.
Gesamtvergrößerung: 1.480.000 : 1; elektronische Vergrößerung: 141.000 : 1

Abb. 17b Elektronenbild eines anderen Einkristalls aus Cu-Phthalocyanin. Abgebildete Netzebenenschar: 001 mit 12,4 A Abstand. Gesamtvergr.: 1.350.000 : 1; elektronische Vergrößerung: 135.000 : 1

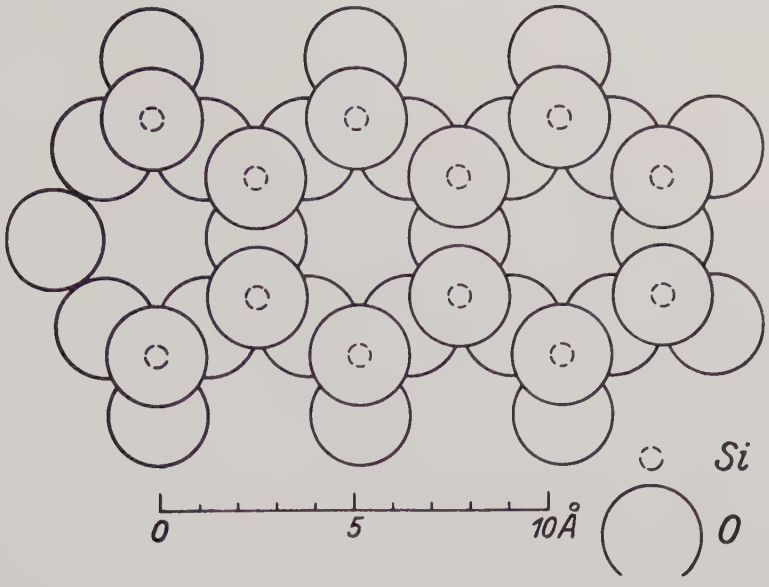


Abb. 20 Silizium-Sauerstoffkette nach B.E.WARREN [15)]

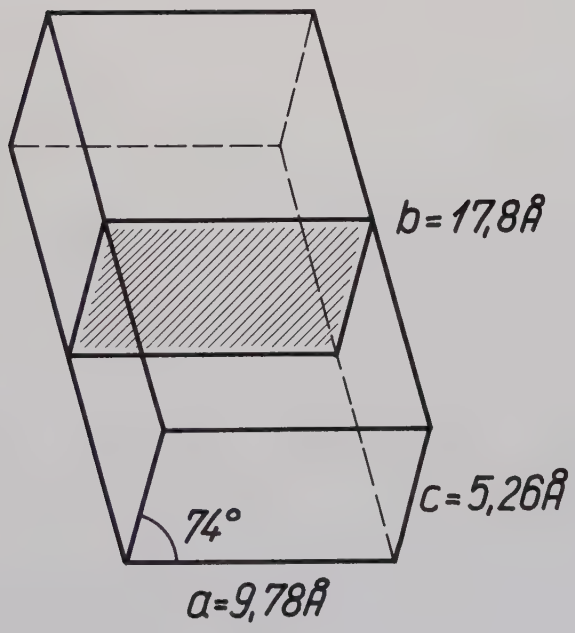


Abb. 21 Elementargitterzelle von Tremolit.
Eingezeichnete Netzebene: 020

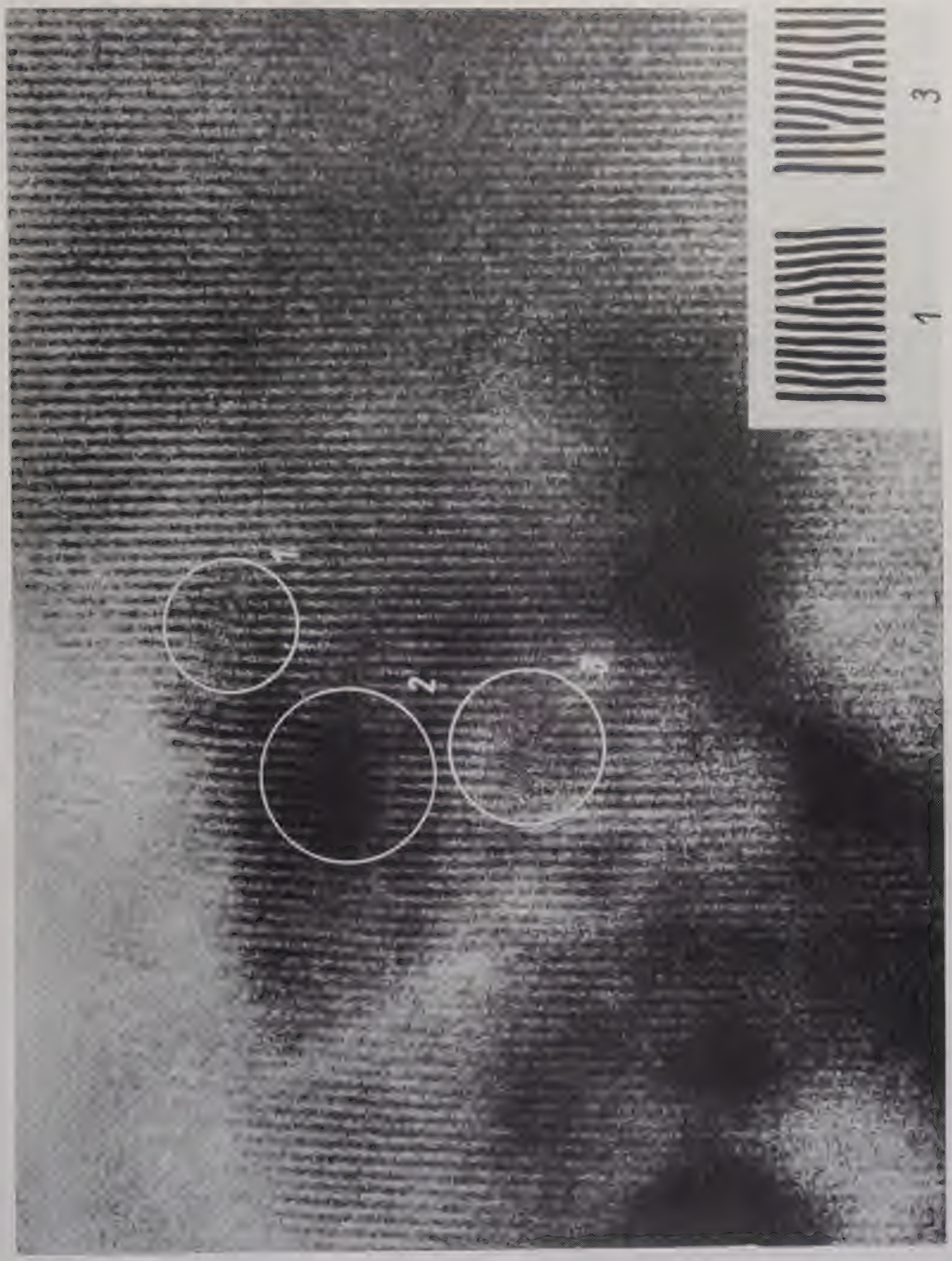


Abb. 27c Noch stärkere photographische Ausschnittvergrößerung von Abb. 27a, um die Versetzungen zu verdeutlichen. Gesamtvergrößerung: 2.500.000 : 1; elektronische Vergrößerung: 141.000 : 1. Vollständige Versetzungen bei 1 und 2. Unvollständige Versetzung bei 3.

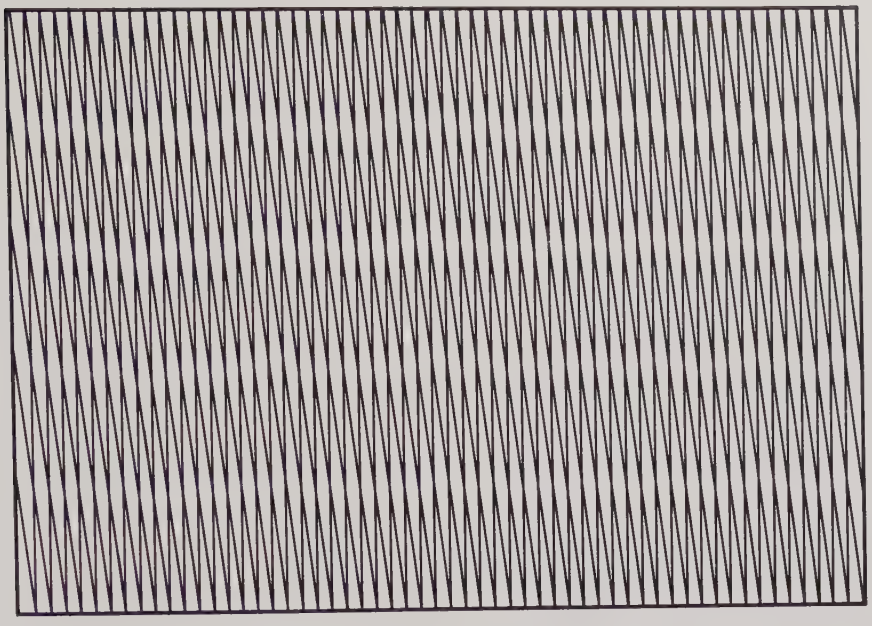


Abb. 28 Entstehung eines Moiré-Musters durch Überlagerung zweier Streifensysteme.

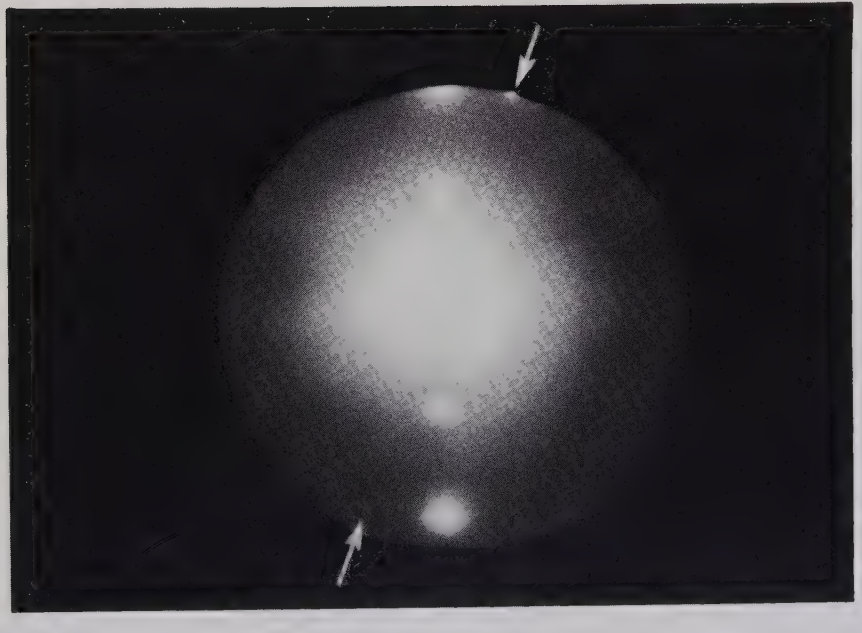


Abb. 29 Elektronenbeugungsdiagramm des in Abb. 35 sichtbaren Präparatbereichs mit Aperturblende. Pfeile weisen auf die Reflexe eines 3. Kristalls hin.
r.d = 123,6 mm. A

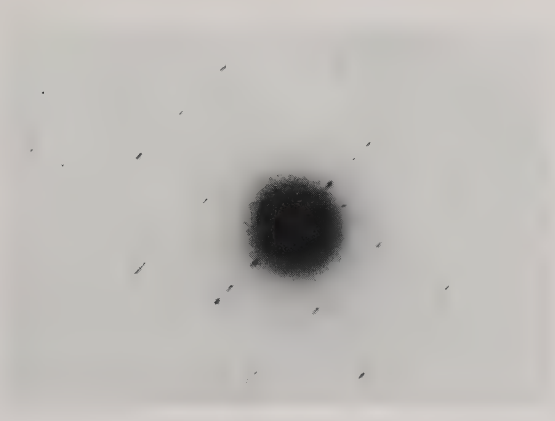


Abb. 30a Elektronenbeugungsdiagramm der in Abb. 32 sichtbaren Chrysotilfaser. r.d = 50,2 mm.Å

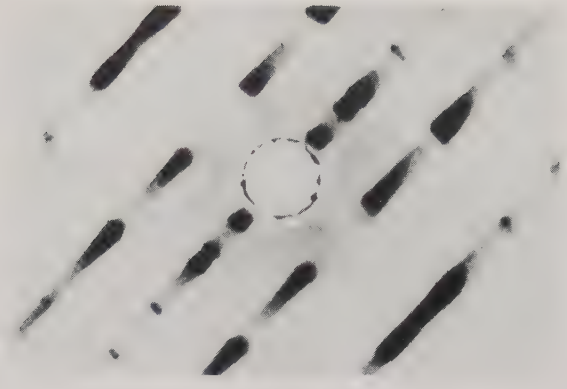


Abb. 30b Röntgenbeugungsdiagramm von Chrysotil aus Natal [16]

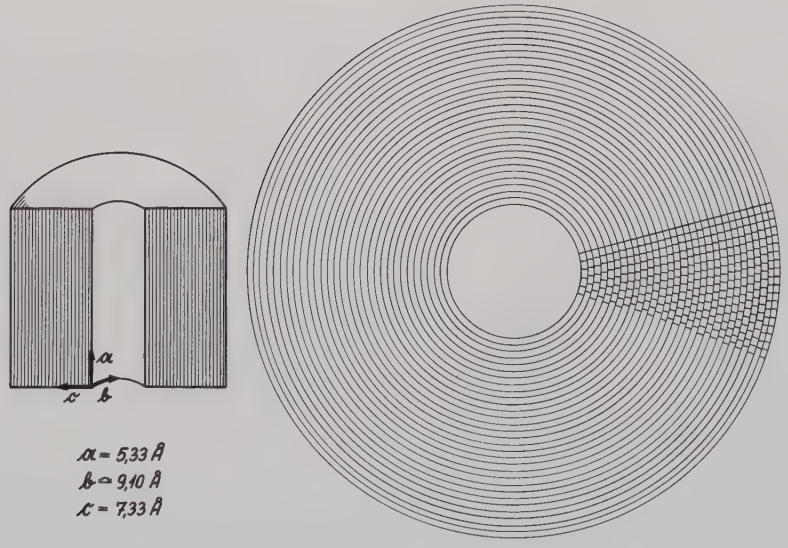


Abb. 31 Längs- und Querschnitt durch eine Chrysotilfaser. Bei dem Querschnitt sind die Elementargitterzellen nur in einem Sektor eingezeichnet. Die Orientierung der Elementargitterzelle ist beim Längsschnitt angedeutet. (schematisch)

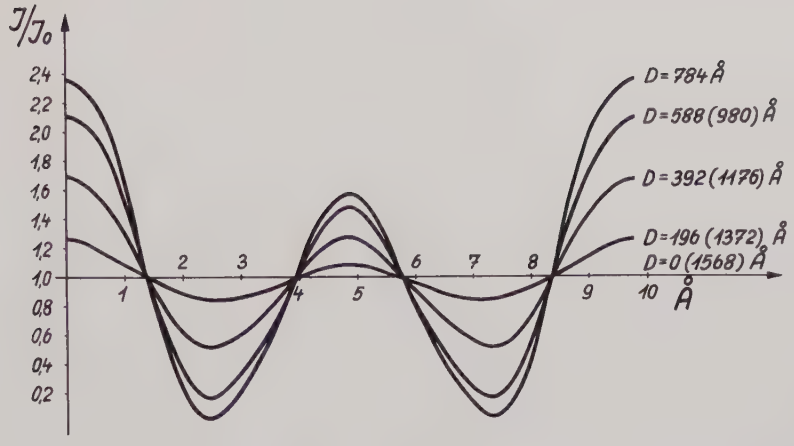


Abb. 34 Intensitätsverteilung der relativen Elektronenstromdichte J/J_o zwischen zwei Netzebenen $20\bar{1}$ - aufgetragen als Funktion des Abstandes von den beiden Ebenen - für verschiedene Kristalldicken D eines Ni-Phthalocyanin-Einkristalls. J: Elektronenstromdichte in der Kristallebene z = D, J: Elektronenstromdichte in der Strahl - eintrittsfläche des Kristalls (D = o).
Bei der Rechnung wurde die Strahlspannung mit 80 kV eingesetzt.

Abb. 37a Elektronenbild eines Tremolit-Einkristalls. Die 020-Netzebenen sind sichtbar, ebenso eine den Kristall umhüllende Schmutzschicht. Gesamtvergrößerung: 750.000 : 1;
elektronische Vergrößerung: 141.000 : 1

Abb. 37b Wie Abb. 37a, aber 140 sec später

Abb. 37c Wie Abb. 37a, aber 380 sec später und über 7 Min. nach Beginn der Bestrahlung des Kristalls mit Elektronen. Netzebenen sind noch sichtbar.